

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ НИОБИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ХРОМОМ

Топорова Н.М.¹, Широкалова Е.М.¹, Баранов Н.В.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ИЕНиМ, г. Екатеринбург,
toporova.natalia1402@mail.ru

²Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

В настоящее время исследование материалов со слоистой структурой представляет значительный интерес как для экспериментаторов, так и для теоретиков. Слоистые дихалькогениды переходных металлов TX_2 (Т - металл, X - халькоген) представляют собой упаковки трехслойных блоков X–T–X с гексагональным расположением атомов халькогена и металла в слоях. Характерной особенностью этих соединений является слабая связь между блоками, что допускает внедрение (интеркаляцию) различных атомов в межблочное пространство. Слоистые дихалькогениды переходных металлов IV и V групп M_xTX_2 (X = S, Se, Te; T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta), интеркалированные атомами 3d (M) элементов, обычно при небольших концентрациях внедренных атомов ($x < 0.25$) обладают свойствами, характерными для спиновых или кластерных стекол, а при увеличении концентрации M атомов в них может устанавливаться дальний ферромагнитный или антиферромагнитный порядок. Такое разнообразие магнитных состояний, как правило, является результатом конкуренции обменных взаимодействий различного типа внутри слоев и между слоями. В некоторых соединениях M_xTX_2 реализуются достаточно сложные магнитные упорядочения. Так, в дисульфиде ниобия $Cr_{0.33}NbS_2$, интеркалированного атомами хрома, было выявлено существование спиральной магнитной структуры с периодом, во много раз превышающим период кристаллической решетки, в то время как в селенидном соединении $Cr_{0.33}NbSe_2$ наблюдалось ферромагнитное упорядочение [Gubkin, 2016]. Из литературных источников известно, что диселенид ниобия, в зависимости от температуры синтеза, может кристаллизоваться в трех структурных модификациях 2H-NbSe₂, 4H-NbSe₂, 3R-NbSe₂ [Katzke, 2004]. Проведенные ранее исследования образцов 2H-NbSe₂ показали, что это соединение имеет гексагональную структуру (пространственная группа $P63/mmc$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 3.449 \text{ \AA}$ и $c = 12.554 \text{ \AA}$ [Чижиков, 1964], а также обладает металлическим типом проводимости и переходит в сверхпроводящее состояние при охлаждении ниже критической температуры $T_c \sim 7.2 \text{ K}$ [Hu, 2008]. В отличие от NbSe₂ для

соединения NbTe₂ была определена пространственная группа $C2/m$ и параметры элементарной ячейки: $a = 19.328(3) \text{ \AA}$, $b = 3.633(3) \text{ \AA}$, $c = 9.306(3) \text{ \AA}$. Так же, как и диселенид ниобия, дителлурид ниобия обладает металлическим типом проводимости и имеет переход в сверхпроводящее состояние, но при температуре $T_c \sim 0.5 \text{ K}$ [Nagata, 1993].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния интеркаляции хрома на кристаллическую структуру и физические свойства диселенида и дителлурида ниобия. Соединения Cr_xNbSe_2 были получены по двухстадийной методике твердофазным синтезом в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 800 °C и 1000 °C для 2H и 4H модификаций, соответственно, в течение 120 часов. Синтез системы Cr_xNbTe_2 ($x = 0.25, 0.33, 0.5, 0.6$) был аналогичным методом при температуре 1000 °C в течение 120 часов. Так же были проведены дополнительные гомогенизационные отжиги. Как следует из литературных данных, такая технология приготовления позволяет обеспечить однородность состава по объему получаемых образцов.

Рентгенографическая аттестация всех полученных образцов производилась на дифрактометре Bruker D8 Advance. После рентгенографической аттестации и уточнения кристаллографических параметров были проведены измерения электросопротивления стандартным четырёхзондовым методом на поликристаллических компактированных образцах правильной геометрической формы в интервале температур 4–300 K и магнитные измерения с помощью СКВИД магнитометра MPMS (Quantum Design) в интервале температур от 2 до 350 K.

В ряду интеркалированных соединений системы Cr_xNbSe_2 с использованием описанной методики синтеза удалось получить однофазные соединения с максимальной концентрацией $x = 0.5$. Образец состава $Cr_{0.6}NbSe_2$ получился двухфазным, содержание второй фазы не более 2 %. До концентрации $x = 0.25$ соединения Cr_xNbSe_2 изоструктурны матрице NbSe₂. Анализ дифракционных данных полученных для состава $Cr_{0.33}NbSe_2$ показал, что атомы хрома в этом соединении упорядочиваются в плоскости ab

с образованием сверхструктуры $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$. Соединение $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа $P6_322$ и имеет следующие кристаллографические параметры: $a = 5.979(7) \text{ \AA}$ и $c = 12.686(8) \text{ \AA}$. Аналогичная ситуация наблюдается и для составов с большей концентрацией хрома. Аттестация системы Cr_xNbTe_2 показала, что все соединения являются однофазными и могут быть использованы для дальнейшего изучения магнитных и электрических свойств. Соединение $\text{Cr}_{0.33}\text{NbTe}_2$ имеет пространственную группу $P2/m$ и следующие кристаллографические параметры: $a = 6.815(3) \text{ \AA}$, $b = 7.440(3) \text{ \AA}$, $c = 20.091(3) \text{ \AA}$.

Исследования кинетических свойств показали, что все составы системы Cr_xNbSe_2 обладают металлическим типом проводимости. На температурных зависимостях электросопротивления для составов с концентрациями $x = 0.33, 0.5, 0.6$ выявлены аномалии, которые могут быть связаны с формированием ферромагнитного упорядочения при охлаждении ниже критической температуры. Обнаружено, что в отличие от селенидных соединений, температурные зависимости электросопротивления для системы Cr_xNbTe_2 имеют активационный характер.

Анализ температурных и полевых зависимостей намагниченности для соединений Cr_xNbSe_2 показал, что образцы с малой концентрацией $x \leq 0.25$ ниже критической температуры T_f проявляют свойства спинового или кластерного. А в соединениях с более высоким содержанием хрома наблюдается формирование дальнего ферромагнитного порядка. Для теллуридной системы Cr_xNbTe_2 в области низких температур поведение характерное для кластерных стекол проявляется до более высокой концентрации хрома ($x \sim 0.33$), а значения температур замерзания существенно ниже, чем в селенидных соединениях. Такое различие в магнитном состоянии для соединений $\text{Cr}_{0.33}\text{NbTe}_2$ и $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$, по-видимому, обусловлено ослаблением обменных взаимодействий

в случае интеркалированного дителлурида ниобия из-за больших межатомных расстояний. Из данных по парамагнитной восприимчивости был произведен расчет эффективного магнитного момента (μ_{eff}) на атом хрома. Расчет показал, что в селенидных интеркалатах величина среднего μ_{eff} составляет $3.7 \mu_B$, что близко к спиновому значению для иона Cr^{3+} при $g = 2$, а в случае интеркаляции в дителлурид ниобия было получено заниженное значение $\mu_{\text{eff}} = 3.1 \mu_B$ из-за возможного влияния гибридизации $3d$ Cr и $4p$ Te электронных состояний. Полученные результаты показывают, что характер упорядочения магнитных моментов атомов хрома в соединениях Cr_xTX_2 зависит от целого ряда факторов, в частности, от типа соединения-матрицы, от концентрации интеркалированных атомов Cr, а также от характера их распределения в слое между X-T-X блоками.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-32-00278 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. М.: Наука, 1964. 260 с.
2. Gubkin A.F., Proskurina E.P., Kousaka Y. Crystal and magnetic structures of $\text{Cr}_{1/3}\text{NbSe}_2$ from neutron diffraction // Journal of Applied Physics. 2016. V.119. P. 013903.
3. Hu W.Z., Wang G.T. Evidence for a band broadening across the ferromagnetic transition of $\text{Cr}_{1/3}\text{NbSe}_2$ // Physical review. 2008. B78. P. 085120-085121.
4. Katzke H., Toledano P., Depmeier W. Phase transitions between polytypes and intralayer superstructures in transition metal dichalcogenides // Phys. Rev. B. 2004. V.69. P.134111.
5. Nagata S., Abe T., Ebisu S., Ishihara Y., Tsutsumi K. Superconductivity in the metallic layered compound NbTe_2 // Phys. Chem. Solids. 1993. V54. I8 P. 895–899.