

Структура и свойства интеркалатного соединения Fe_xTiTe_2

© А.А. Титов¹, В.Ф. Балакирев², А.С. Волегов³, А.Е. Карькин¹, А.Н. Титов^{1,3}, С.Г. Титова²

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт металлургии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

³ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: antitov@mail.ru, sgtitova@mail.ru

(Поступила в Редакцию 4 июля 2012 г.)

Экспериментально исследована система Fe_xTiTe_2 , входящая в класс материалов, в электронном спектре которых под уровнем Ферми присутствует зона локализованных состояний с сильной температурной зависимостью ширины зоны. Нагрев приводит к уширению зоны локализованных состояний. При пересечении ее потолком уровня Ферми наблюдается эффект ретроградной растворимости — выделение металла до состава, обеспечивающего отсутствие возрастания энергии Ферми при нагреве. Изучено влияние зоны локализованных состояний на структуру, магнитные и электрические свойства материала.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Урал-М“ в ИМЕТ УрО РАН при поддержке Президиума УрО РАН (междисциплинарный проект № 12-М-23-2031), Президиума РАН (проект № 12-Р-2-1051) и государственного контракта Министерства образования и науки РФ № 02.740.11.0821.

1. Введение

В интеркалатных материалах с переходными металлами, образующими многозарядные ионы, интеркаляция приводит к формированию ковалентного комплекса, состоящего из внедренного металла и ближайшего окружения решетки-матрицы, при этом в электронном спектре возникают бездисперсионные зоны под уровнем Ферми [1,2]. Энергия этих зон связана с размером ковалентного комплекса [3]. Нагрев, приводя к термическому размытию атомной конфигурации ковалентного комплекса, обеспечивает сильную температурную зависимость ширины бездисперсионных зон. Для системы Fe_xTiSe_2 экспериментально установлена связь особенностей электронной структуры материала (наличия в спектре электронов зоны локализованных состояний с сильной температурной зависимостью ширины зоны) и его фазовой диаграммы [4,5]: обнаружен эффект ретроградной растворимости. Нагрев приводит к уширению зоны локализованных состояний, и при пересечении ее потолком уровня Ферми происходит выделение железа до состава, обеспечивающего отсутствие роста энергии Ферми как функции температуры. Поскольку этот механизм, подтвердившийся экспериментально в [4,5], не привязан к химической природе объекта, очевидно, подобные эффекты должны наблюдаться каждый раз, когда материал демонстрирует аналогичные особенности электронной структуры. Важной особенностью материала, позволяющей наблюдать ретроградную растворимость, является близость зоны локализованных состояний к уровню Ферми настолько, чтобы потолок зоны мог достигать уровня Ферми в разумном температурном

интервале, не превосходящем температуру термической диссоциации локализованных состояний. Анализ имеющихся данных ARPES для интеркалатных соединений дихалькогенидов титана показывает, что этому условию отвечает система Fe_xTiTe_2 [1]. Для Fe_xTiTe_2 на проекции зоны Бриллюэна в направлении $M'-\Gamma-M$ наблюдаются две бездисперсионные зоны с низкой энергией связи: -0.03 и -0.3 eV. В то же время для Fe_xTiSe_2 в этом же сечении зоны Бриллюэна наблюдалась только одна зона с энергией связи -0.3 eV [2]. Это позволяет ожидать для Fe_xTiTe_2 эффект ретроградной растворимости и дает возможность изучить влияние вклада более чем одной зоны на фазовую диаграмму.

Система Fe_xTiTe_2 ранее изучалась методом изотермического разреза при температуре 900°C и показала необычно низкую растворимость железа — не более 25 mol.% [5]. Это косвенным образом указывает на возможное наличие ретроградной растворимости железа в TiTe_2 . В настоящей работе мы построили несколько изотермических разрезов, позволивших установить положение границы растворимости железа в TiTe_2 .

2. Методика эксперимента

Кристаллы выращены стандартным методом ампульного синтеза из предварительно полученного порошкового TiTe_2 и гранулированного карбонильного железа, восстановленного в потоке водорода при температуре 750°C . Следует отметить, что в случае материалов с ретроградной растворимостью их синтез перестает быть тривиальной задачей. Дело в том, что, выбирая высокую температуру, можно столкнуться с термодина-

мическими ограничениями растворимости, а при низких температурах растворимость ограничена кинетическими затруднениями. Поэтому на первом этапе мы проводили начальный синтез при самой высокой температуре, которую способны выдерживать кварцевые ампулы — 1100°C. Идея состояла в использовании неквазибинарности интеркалатных систем, что проявляется во влиянии концентрации выделяющегося интеркаланта на положение границы равновесия [6]. Другими словами, при столь высокой температуре железо непременно должно прореагировать если не с TiTe_2 , то с паром диссоциированного теллура над его поверхностью. Действительно, такой отжиг в течение недели обеспечивал отсутствие крупных гранул исходного железа, хотя образцы во многих случаях оказывались загрязненными дисперсными частицами металлического железа и его теллуридов. Полученные таким способом образцы после тщательного перетирания и последующего прессования подвергались гомогенизационным отжигам при заданных температурах для построения изотермических разрезов области растворимости железа в TiTe_2 . Всего построено пять изотермических разрезов при 1100, 900, 800, 776 и 550°C. Время гомогенизационного отжига варьировалось от одной недели при высоких (1100–800°C) до двух недель при низких (776–550°C) температурах. Гомогенность образцов контролировалась с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD 7000 Maxima, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Измерения температурных зависимостей магнитных свойств выполнены при помощи комплекса Quantum Design MPMS-XL-7 EC в постоянном магнитном поле $H = 10 \text{ kOe}$, погрешность измерения не превышает 1%, скорость изменения температуры 2 K/min, погрешность определения температуры менее $\pm 1 \text{ K}$. Измерения проводимости выполнены на монокристаллических образцах в геометрии Монтгомери [7].

Кристаллы выращены методом газотранспортных реакций с использованием иода в качестве газа-носителя. Подробности метода описаны в [8].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Кристаллическая структура. Во всей области гомогенности составов Fe_xTiTe_2 , полученных при всех температурах отжига, не наблюдается упорядочения железа и связанного с ним понижения симметрии. Кристаллическая структура всех гомогенных образцов, как и исходного TiTe_2 , может быть описана с помощью пространственной группы $P\bar{3}m1$. При содержании железа, превышающем предел растворимости, на рентгенограммах фиксируются линии металлического железа. Полнопрофильный анализ рентгенограмм с помощью программного комплекса GSAS [9] для гомогенных составов показал, что атомы железа располагаются в так называемой ван-дер-ваальсовой щели и октаэдрически координированы теллуром.

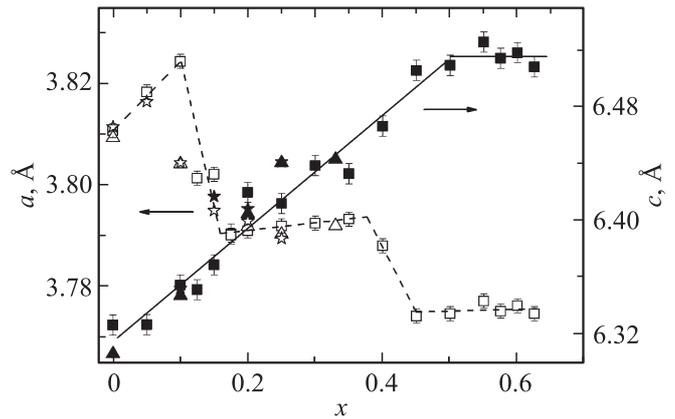


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки a , c для образцов Fe_xTiTe_2 в зависимости от содержания железа. Результаты для двух независимых серий образцов. Квадраты — наши данные, треугольники — данные работы [6], звездочки — [10].

Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и c приведены на рис. 1. Легко видеть, что зависимость разбивается на несколько участков с принципиально различным поведением: в областях концентрации железа $0 < x < 0,1$, $0,175 < x < 0,35$, $0,45 < x < 0,65$ наблюдается увеличение параметра решетки c при увеличении концентрации железа, а на участках $0,1 < x < 0,175$ и $0,35 < x < 0,45$ c убывает с ростом концентрации Fe. Отметим, что в целом параметры, полученные в настоящей работе, совпадают с данными более ранних работ [6,10] с той лишь разницей, что в них использовался слишком большой шаг по концентрации, что не позволило обнаружить сложной зависимости $c(x)$.

Причина убывания параметра ячейки $c(x)$ в направлении, перпендикулярном слою дихалькогенида титана, в интеркалатных материалах хорошо известна — формирование ковалентных центров за счет гибридизации $Md3d/\text{Ti}3d$ -состояний, M — интеркалант [11]. Причиной же возрастания $c(x)$ может быть либо ионная природа химической связи интеркалант–решетка, как это наблюдается в материалах, интеркалированных щелочными металлами [12,13], либо формирование гибридных состояний между $3d$ -состояниями интеркаланта и халькогена, что реализуется для системы Mn_xTiSe_2 [14]. Однако для системы Fe_xTiTe_2 экспериментальные данные по резонансной фотоэмиссионной спектроскопии [1] однозначно указывают на гибридную природу $\text{Fe}3d/\text{Ti}3d$ -состояний бездисперсионных зон, что заставляет связать концентрационную зависимость параметров с особенностями переноса заряда между железом и решеткой TiTe_2 .

3.2. Магнитные измерения. Как отмечено выше, возрастание $c(x)$ может быть следствием только заполнения бездисперсионных зон гибридных $\text{Fe}3d/\text{Ti}3d$ -состояний и зависимости концентрации ковалентных центров Fe–решетка от содержания железа. Очевидно, что в этом случае плотность состояний на

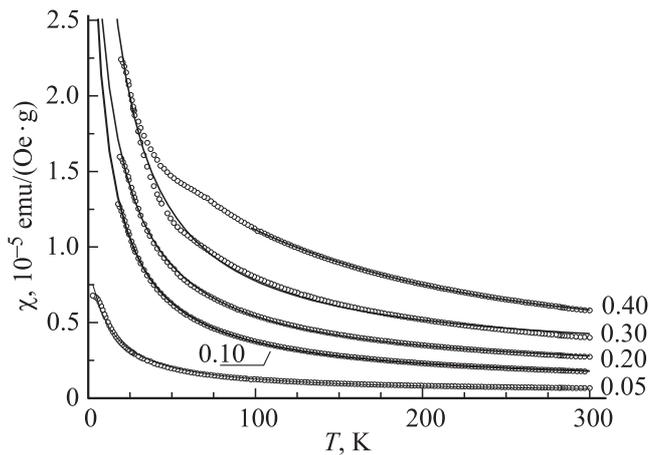


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов Fe_xTiTe_2 (содержание железа x указано около кривых). Сплошные линии — аппроксимация законом Кюри–Вейсса.

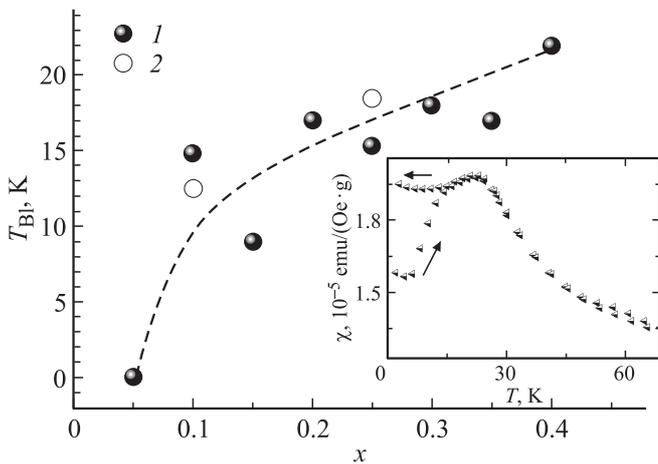


Рис. 3. Концентрационная зависимость температуры блокировки магнитных моментов для Fe_xTiTe_2 . 1 — данные настоящей работы, 2 — литературные данные [12]. На вставке — температурная зависимость магнитной восприимчивости в поле $H = 10$ кОе для $Fe_{0.4}TiTe_2$ при нагреве (охлаждение без поля, ZFC) и последующем охлаждении в магнитном поле (FC); направление процесса показано стрелками.

уровне Ферми должна коррелировать с концентрационной зависимостью параметров решетки. Плотность состояний на уровне Ферми может быть получена из температурно-независимого вклада в магнитную восприимчивость. Однако наличие магнитных атомов железа не позволяет сразу получить эту величину, она определяется как один из параметров оптимизации температурных зависимостей магнитной восприимчивости при варьировании концентрации интеркалированного железа.

Экспериментальные зависимости магнитной восприимчивости Fe_xTiTe_2 приведены на рис. 2. В области низких температур ($T < 50$ К) зависимость демонстрирует поведение, характерное для состояния спинового или

кластерного стекла, наблюдавшееся ранее в [15] (вставка на рис. 3). Температура бифуркации (расхождения) ZFC- и FC-кривых на температурной зависимости магнитной восприимчивости в случае состояния типа спинового стекла соответствует температуре блокировки магнитных моментов T_{BI} . Концентрационная зависимость T_{BI} приведена на рис. 3. Эта величина растет при увеличении содержания железа и достигает 20 К. В области температур выше ~ 50 К магнитная восприимчивость χ аппроксимируется законом Кюри–Вейсса $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T-\theta}$, где C — константа Кюри, откуда может быть рассчитан эффективный магнитный момент μ_{eff} , T — температура, θ — парамагнитная температура Кюри, а χ_0 — температурно-независимый вклад, объединяющий паулиевский парамагнитный вклад свободных электронов и диамагнитный вклад заполненных оболочек. Поскольку последний вклад значительно меньше паулиевского и, кроме того, обеспечивается заполненными оболочками в основном атомов решетки (доля атомов железа не превосходит 15% от общего количества атомов), последним вкладом можно пренебречь.

Концентрационные зависимости параметров аппроксимации экспериментальных зависимостей $\chi(T)$ для различного содержания железа приведены на рис. 4. Эффективный магнитный момент μ_{eff} практически не зависит от содержания железа. Это странно, если учесть наблюдающуюся для всех интеркалатных соединений дихалькогенидов титана связь между поведением параметра $c(x)$, отражающего степень гибридизации $Ti3d$ -состояний с $3d$ -состояниями интеркалированного металла, и величиной μ_{eff} [16]. Едва заметный максимум μ_{eff} вблизи $x \sim 0.1$ совпадает, правда, с максимумом на кривой концентрационной зависимости $c(x)$, но это

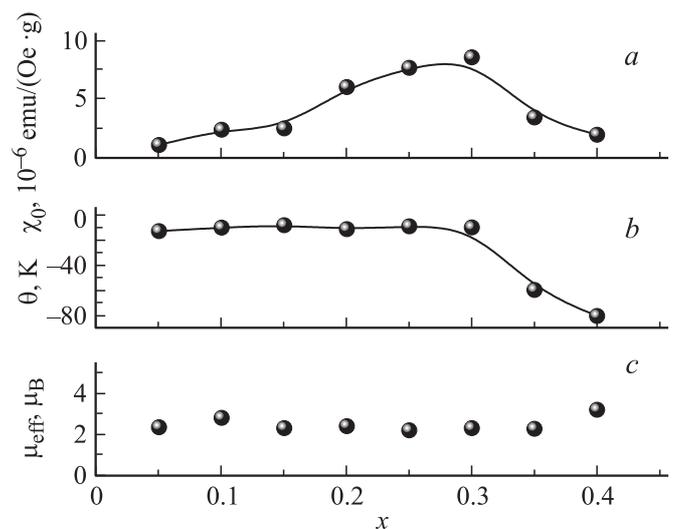


Рис. 4. Результаты аппроксимации температурной зависимости магнитной восприимчивости Fe_xTiTe_2 (рис. 2) с помощью закона Кюри–Вейсса: температурно-независимый вклад в восприимчивость χ_0 (a), парамагнитная температура Кюри (b) и эффективный магнитный момент Fe^{2+} (c).

единственное совпадение. По-видимому, во всей области растворимости железа материал балансирует на грани устойчивости ковалентных комплексов, что и обеспечивает незначительность изменений μ_{eff} . Парамагнитная температура Кюри θ практически не зависит от концентрации железа в температурном интервале существенно выше температуры перехода в состояние спинового или кластерного стекла в области $x < 0.3$. Как представляется, это указывает на слабость магнитного взаимодействия в подсистеме интеркаланта. При большем содержании железа наблюдается ее возрастание, указывающее на усиление взаимодействия в подрешетке железа. Отрицательный знак указывает на доминирование антиферромагнитного взаимодействия в подрешетке железа, что хорошо согласуется с поведением магнитной восприимчивости вблизи точки блокировки магнитных моментов (рис. 4).

Концентрационная зависимость температурно-независимого вклада обнаруживает корреляцию с поведением параметра решетки $c(x)$: в области возрастания $c(x)$ наблюдается увеличение χ_0 , а в области снижения $c(x)$ эта величина или не возрастает (для $x = 0.1-0.25$), или убывает. Такое поведение кажется естественным, если связывать χ_0 со вкладом свободных электронов. Действительно, как показано в [17], гибридизация Ti3d-состояний с состояниями интеркалированного металла приводит к „переключению“ состояний титана из зоны проводимости в зону (или зоны) гибридных состояний, залегающих под уровнем Ферми. Поэтому формирование ковалентных комплексов должно уменьшать плотность состояний зоны проводимости. Возрастание же χ_0 может быть следствием попадания состояний железа или гибридных состояний Fe3d/Ti3d непосредственно на уровень Ферми, что может быть вызвано зависимостью ширины зон гибридных состояний от содержания железа. Наличие такой зависимости обсуждалось в [16], где было показано влияние достижения порогов протекания в подрешетке ковалентных комплексов и в подрешетке интеркаланта на ширину зон соответствующих состояний. При этом предполагалось, что каждая подрешетка порождает только одну зону. Наличие двух зон локализованных состояний в Fe_xTiTe_2 может вызывать аналогичный эффект с участием каждой из зон. Следовательно, можно ожидать наличия двух минимумов на зависимости $c(x)$, что и наблюдается экспериментально.

3.3. Электронные свойства. Результаты измерений удельного сопротивления и коэффициента Холла приведены на рис. 5–7. Обращает на себя внимание положительный знак постоянной Холла во всем концентрационном и температурном интервале, как это наблюдается в исходном TiTe_2 [18]. Это указывает на то, что доминирующие дырочные носители заряда сохраняют свое положение, несмотря на внедрение металла и формально донорное легирование. Такая ситуация возможна в случае, если перенос электронов интеркаланта происходит не в зону проводимости решетки-матрицы, а в полосу гибридных состояний, наблюдаемую в ARPES.

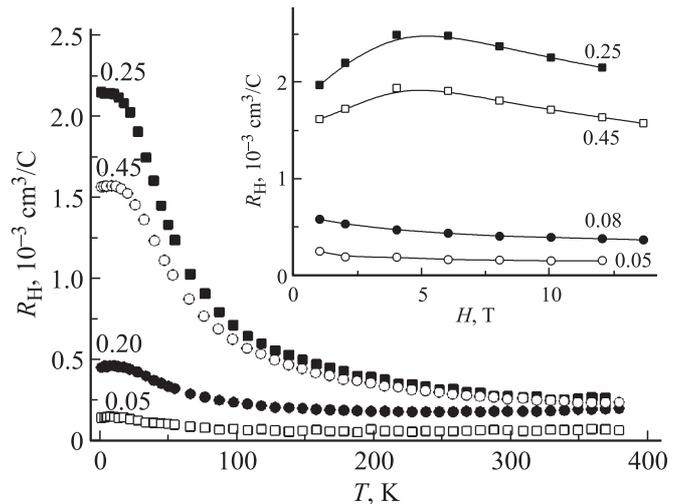


Рис. 5. Температурная и полевая (на вставке) зависимости постоянной Холла для монокристаллов Fe_xTiTe_2 . Содержание железа указано около кривых.

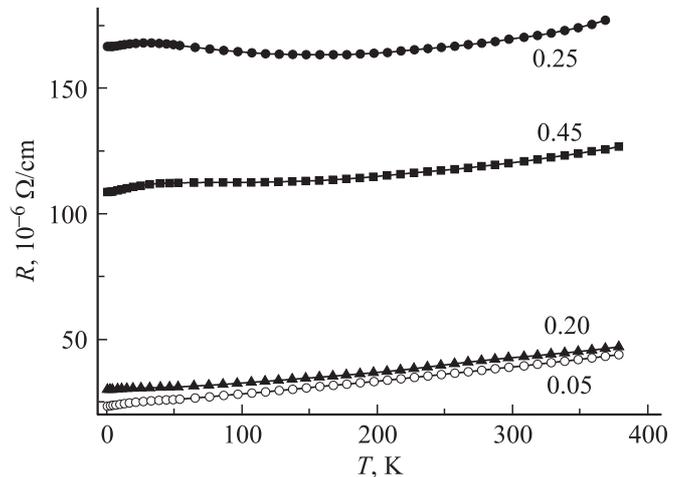


Рис. 6. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллов Fe_xTiTe_2 вдоль базисной плоскости. Содержание железа указано около кривых.

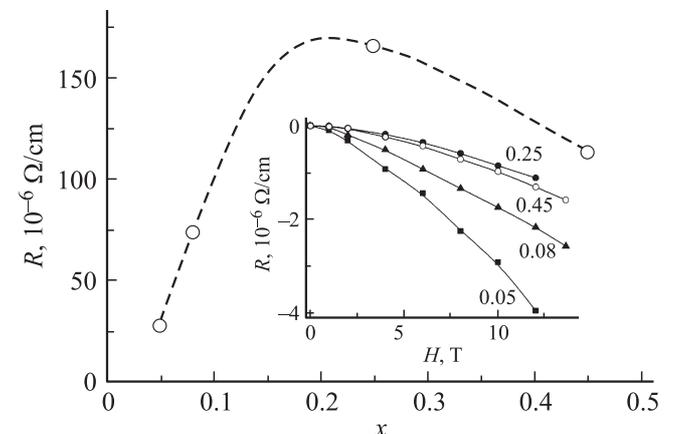


Рис. 7. Концентрационная зависимость удельного сопротивления монокристаллов Fe_xTiTe_2 при 100 К. На вставке — полевые зависимости сопротивления. Содержание железа указано около кривых.

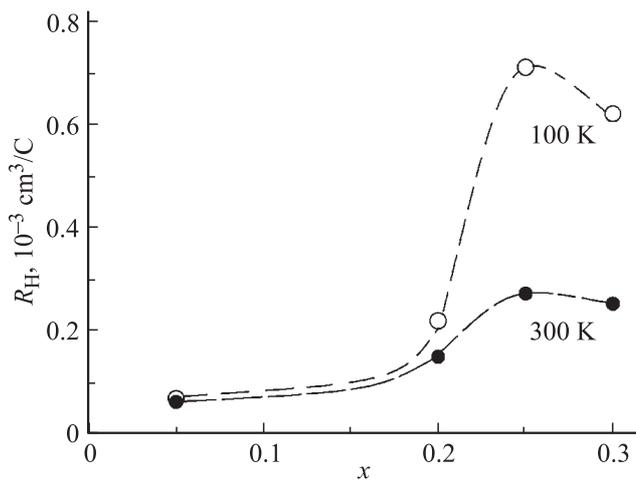


Рис. 8. Концентрационные зависимости постоянной Холла, измеренные при 100 и 300 К.

В то же время в Fe_xTiTe_2 резко изменяется температурная зависимость постоянной Холла R_H по сравнению с $TiTe_2$. На ней исчезает перегиб, связывавшийся с конкуренцией вкладов различных участков поверхности Ферми, и она приобретает монотонный вид. Такая трансформация возможна при условии появления доминирующего типа носителей заряда. Очевидно, что такая ситуация может возникнуть вследствие опустошения зоны проводимости за счет захвата электронов зоной гибридных состояний, при этом дырки валентной зоны оказываются в доминирующем положении.

В области низких температур, соответствующих состоянию магнитного упорядочения, постоянная Холла демонстрирует полевую и температурную зависимости, характерные для аномального эффекта Холла (рис. 5 и вставка на нем). В области температур $T > T_{BI}$ поведение постоянной Холла характерно для обычных металлов, что согласуется с предположением о зонном характере носителей заряда.

Температурная зависимость сопротивления (рис. 6) имеет характерный для металлов вид во всем концентрационном интервале, однако демонстрирует низкую величину наклона. Это может быть следствием наличия нескольких носителей заряда, различающихся подвижностью. Концентрационная зависимость сопротивления (рис. 7) обнаруживает максимум при том же составе, что и величина постоянной Холла (рис. 8). Очевидно, что эта область концентраций характеризуется снижением концентрации доминирующих носителей. Сильная температурная зависимость постоянной Холла вблизи состава с $x = 0.25$ указывает на обмен электронами между локализованными электронами зоны гибридных состояний и распространенными состояниями на уровне Ферми. Следует отметить, что при этом же составе наблюдается минимум величины параметра решетки c , что соответствует максимальной концентрации ковалентных комплексов, обеспечивающих формирование зоны ги-

бридных состояний. Очевидно, что и концентрация электронов проводимости при этом составе должна быть минимальной. В пользу такого объяснения свидетельствует и то обстоятельство, что паулиевский вклад в магнитную восприимчивость также проходит через максимум вблизи этого состава (рис. 4). Поскольку наибольшая плотность состояний связана с зоной гибридных состояний, этот факт указывает на максимальность концентрации центров локализации при данном составе.

Магнетосопротивление (см. вставку на рис. 7) имеет отрицательный знак, как это наблюдается во многих материалах, интеркалированных переходными металлами, обеспечивающими спиновую поляризацию гибридных $M3d/Ti3d$ -состояний [15,19]. Поскольку температурные зависимости этой величины не реагируют на магнитные фазовые переходы, логичным кажется связать ее с влиянием спиновой поляризации гибридных состояний. Это наводит на мысль о том, что две наблюдающиеся бездисперсионные зоны могут быть результатом спиновой поляризации $Fe3d/Ti3d$ -состояний.

Таким образом, кинетические данные указывают на то, что наиболее вероятным механизмом влияния $Fe3d/Ti3d$ -гибридизации на электрические свойства является обмен электронами между зоной этих состояний и зонами, содержащими свободные носители заряда.

3.4. Фазовая диаграмма. Граница равновесия Fe/Fe_xTiTe_2 показана на рис. 9. Очевидным образом она разбивается на два участка, соответствующие температурам ниже и выше $770^\circ C$. В низкотемпературной области наблюдается обычное увеличение растворимости железа при повышении температуры, тогда как в высокотемпературной части имеет место ретроградная растворимость. Такой вид фазовой диаграммы в точности соответствует схеме фазовых диаграмм материалов

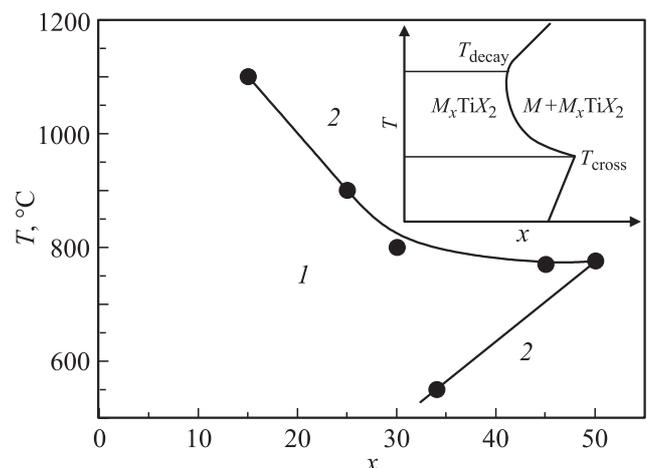


Рис. 9. Температурная зависимость предельной растворимости Fe в $TiTe_2$. 1 — однофазное состояние Fe_xTiTe_2 , 2 — смесь фаз Fe + Fe_xTiTe_2 . На вставке — схематическая фазовая диаграмма материалов с примесной зоной локализованных состояний под уровнем Ферми, заполненной более чем наполовину, предложенная в работе [4].

с локализованными состояниями под уровнем Ферми [4] (вставка на рис. 9). Согласно схеме, предложенной в [4], низкотемпературная часть отвечает наличию щели между потолком зоны (или зон) локализованных состояний и уровнем Ферми. Точка смыкания участков соответствует попаданию потолка этих зон на уровень Ферми. Вогнутая форма границы растворимости отражает уменьшающийся вклад локализованных состояний по мере сокращения концентрации растворенного железа.

Схожая фазовая диаграмма была получена для системы $\text{Fe}-\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ [5]. Однако там присутствовала высокотемпературная граница устойчивости области смеси фаз ($\text{Fe} + \text{Fe}_x\text{TiSe}_2$) и отсутствовала область нормальной растворимости. Очевидно, что это соответствует высокотемпературной части схематической фазовой диаграммы, тогда как фазовая диаграмма системы $\text{Fe}-\text{Fe}_x\text{TiTe}_2$ отвечает низкотемпературной ее части. Причиной этого может служить более сильное взаимодействие между слоями TiTe_2 по сравнению с TiSe_2 , что приводит к большей устойчивости ковалентных комплексов в системе Fe_xTiTe_2 , чем в Fe_xTiSe_2 . Действительно, если положение границы растворимости определяется термическим уширением зоны локализованных состояний, то повышение упругости решетки должно замедлять этот процесс и тем самым стабилизировать ковалентные комплексы. На более высокую упругость TiTe_2 по сравнению с TiSe_2 указывает меньшая сжимаемость TiTe_2 [20]. Экспериментально это проявляется в наблюдавшемся различии дислокационной структуры [21]: концентрация дислокаций в TiTe_2 значительно ниже, чем в TiSe_2 .

Представляется, что роль упругости решетки может проявляться и в форме границы растворимости. Действительно, как было показано в [22], интеркаляция, приводя к сжатию решетки в направлении нормали к базисной плоскости, вызывает возрастание температуры Дебая и, следовательно, упругости решетки. Поэтому экстракция железа, обеспечивающая в целом возрастание параметра c , должна понижать упругость решетки. Но с другой стороны, как отмечалось выше, это должно приводить к снижению термической устойчивости ковалентных центров и, следовательно, ускорять их деградацию с нагревом. Эти факторы будут обеспечивать вогнутую форму границы растворимости, что и наблюдается экспериментально. Вероятно, эффект проявляется в том случае, когда изменение упругости достаточно велико. Когда же это не так, граница растворимости может иметь и выпуклую форму, как наблюдалось в системе $\text{Fe}-\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$.

Таким образом, можно заключить, что вид фазовой диаграммы интеркалатного материала, обладающего локализованными состояниями под уровнем Ферми, зависит как от энергии связи зон локализованных состояний, так и от упругости решетки-матрицы, определяющей динамику теплового расширения. При выборе температурного интервала выше границы устойчивости области ретроградной растворимости или ниже температуры ретроградной растворимости вид фазовой диаграммы

будет таким же, как в случае классических диаграмм твердых растворов. По-видимому, это и происходит в системе $\text{Fe}-\text{Fe}_x\text{TiS}_2$: решетка TiS_2 обладает еще меньшей упругостью по сравнению с TiSe_2 [20], что, вероятно, приводит к тому, что область исследуемого температурного интервала лежит выше высокотемпературной границы области ретроградной растворимости.

4. Заключение

Исследование фазовой диаграммы и структуры системы Fe_xTiTe_2 позволяет заключить, что классические подходы, учитывающие только взаимодействие атомов с усредненной средой растворителя, не позволяют понять наблюдаемый вид границы растворимости железа в Fe_xTiTe_2 и сложную концентрационную зависимость параметров решетки. Для описания этих зависимостей приходится учитывать парциальный вклад электронной подсистемы. Такой подход, выполненный с учетом экспериментальных данных о спектре электронных состояний в системе Fe_xTiTe_2 , позволяет (по крайней мере, качественно) объяснить и наличие двух минимумов на концентрационной зависимости параметра решетки c , и наличие температуры максимальной растворимости железа. Общий вид фазовой диаграммы системы Fe_xTiTe_2 соответствует общей схеме фазовых диаграмм, учитывающих электронный вклад в термодинамические функции материала [4]. Сравнение с фазовой диаграммой системы Fe_xTiSe_2 позволяет установить влияние упругости решетки-матрицы на положение границы растворимости интеркаланта: чем выше упругость решетки, тем более низкотемпературной части обобщенной фазовой диаграммы материалов, содержащих вблизи уровня Ферми зоны локализованных состояний с сильной температурной зависимостью их ширины, соответствует экспериментальная фазовая диаграмма.

Список литературы

- [1] K. Yamazaki, K. Shimada, H. Negishi, F. Xu, A. Ino, M. Higashiguchi, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Sasaki, S. Titova, A. Titov, Yu.M. Yarmoshenko. *Physica B* **351**, 262 (2004).
- [2] X.Y. Cui, H. Negishi, S.G. Titova, K. Shimada, A. Ohnishi, M. Higashiguchi, Y. Miura, S. Hino, A.M. Jahir, A. Titov, H. Bidadi, S. Negishi, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Sasaki. *Phys. Rev. B* **73**, 085111 (2006).
- [3] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. *ФТТ* **42**, 1568 (2000).
- [4] А.Н. Титов, Е.Г. Галиева, О.В. Антонова. *ФТТ* **52**, 1172 (2010).
- [5] Е.Г. Шкварина, В.А. Цурин, А.Н. Титов, С.Г. Титова, О.М. Федорова. *ФТТ* **54**, 585 (2012).
- [6] В.Г. Плещёв, А.Н. Титов, С.Г. Титова, А.В. Куранов. *Неорган. материалы* **33**, 1333 (1997).
- [7] H.C. Montgomery. *J. Appl. Phys.* **42**, 2971 (1971).
- [8] А.А. Титов, А.И. Меренцов, А.Е. Карькин, А.Н. Титов, В.В. Федоренко. *ФТТ* **51**, 217 (2009).

- [9] A.C. Larson, R.B. Von Dreele. GSAS (General Structure Analysis System). LANSCE. MS-H805. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (1986). NM 87545.
- [10] О.Ю. Панкратова, Л.И. Григорьева, Р.А. Звинчук, А.В. Суворов. ЖНХ **38**, 410 (1993).
- [11] A. Titov, S. Titova, M. Neumann, V. Pleschev, Yu. Yarmoshenko, L. Krasavin, A. Dolgoshein, A. Kuranov. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **311**, 161 (1998).
- [12] T. Hibma. In: Intercalation chemistry / Eds M.S. Wittingham, A.J. Jacobsen. Acad. Press, London (1982). P. 285–313.
- [13] J. Rouxel, R. Brec. Ann. Rev. Mater. Sci. **16**, 137 (1986).
- [14] M.V. Yablonskikh, A.S. Shkvarin, Yu.M. Yarmoshenko, N.A. Skorikov, A.N. Titov. J. Phys. Cond. Matter **24**, 045 504 (2012).
- [15] Н.В. Баранов, В.Г. Плещёв, А.Н. Титов, В.И. Максимов, Н.В. Селезнёва, Е.М. Шерокалова. Нанотехника **15**, 15 (2008).
- [16] А.Н. Титов, Ю.М. Ярмошенко, М. Neumann, В.Г. Плещёв, С.Г. Титова. ФТТ **46**, 1628 (2004).
- [17] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. ФТТ **42**, 425 (2000).
- [18] D.K.G. de Boer, C.F. van Bruggen, G.W. Bus, R. Coehoorn, C. Haas, G.A. Sawatsky, H.W. Myron, D. Norman, H. Padmore. Phys. Rev. B **29**, 6797 (1984).
- [19] A.V. Postnikov, M. Neumann, St. Plogmann, Yu.M. Yarmoshenko, A.N. Titov, A.V. Kuranov. Comput. Mater. Sci. **17**, 450 (2000).
- [20] С.Г. Титова, А.Н. Титов. ФТТ **49**, 60 (2007).
- [21] О.В. Ангонова, Е.Г. Галиева, П.Е. Панфилов, А.Н. Титов. ФТТ **53**, 984 (2011).
- [22] А.Н. Титов, А.Н. Скоморохов, А.А. Титов, С.Г. Титова, В.А. Семенов. ФТТ **49**, 1460 (2007).