

05 Магнитные и электрические свойства интеркалированных фаз в системе (Cr,Cu)—HfSe₂

© В.Г. Плещев¹, Н.В. Баранов^{1,2}, Д.А. Шишкин², А.В. Королев², А.Д. Горлов¹

¹ Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: Valery.Pleschov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2011 г.)

Показано, что интеркаляция соединения HfSe₂ атомами хрома приводит к увеличению магнитной восприимчивости и снижению электросопротивления при сохранении полупроводникового типа проводимости. Соединения Cr_xHfSe₂ во всей области концентраций $0 \leq x \leq 0.25$ проявляют парамагнитное поведение при температурах выше 2 К. Обнаружено, что увеличение концентрации электронов при дополнительном внедрении меди может приводить к возникновению в соединениях Cr_xCu_yHfSe₂ состояния типа кластерного спинового стекла. Полученные данные указывают на большую роль косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости в формировании магнитного состояния в слоистых интеркалированных соединениях на основе дихалькогенидов переходных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-00441-а) и программы Минобрнауки РНП.2.1.1.1682.

1. Введение

Дихалькогениды переходных (*T*) элементов IV и V групп Периодической таблицы относятся к классу материалов, обладающих естественной слоистой структурой. Особенностью кристаллического строения соединений *TX*₂ (*X* = S, Se, Te) является наличие трехслойных блоков *X–T–X*, между которыми осуществляется слабая ван-дер-ваальсова (ВдВ) связь. Внедрение в межблочные промежутки различных атомов или структурных фрагментов может приводить к существенным изменениям физических свойств интеркалированных соединений по сравнению с исходными соединениями-матрицами. Фактически подобное внедрение представляет собой одну из технологий кристаллохимической инженерии, направленной на создание кристаллических наноструктур с новыми функциональными свойствами.

По сравнению с диселенидом титана, который по своим электрическим свойствам является полуметаллом, диселенид гафния обладает значительно большим электросопротивлением и проявляет полупроводниковые свойства [1,2]. Это обусловлено тем, что в нем отсутствует перекрытие валентной зоны и зоны проводимости, характерное для диселенида титана. Из данных по оптическому поглощению и спектрам отражения следует, что между валентной зоной и зоной проводимости соединения HfSe₂ существует непрямая щель 1.13–1.33 eV [1,2]. Полупроводниковый характер проводимости HfSe₂ был также подтвержден в ряде экспериментальных работ при исследовании кинетических свойств поли- и монокристаллов [3,4]. Однако значения энергии активации проводимости, полученные из измерений электросопротивления, оказались значительно

меньше, чем из оптических экспериментов (от 0.14 до 0.6 eV [3,4]). Такое расхождение возможно связано с различиями в качестве образцов, в частности, с разной концентрацией атомов Hf, располагающихся между Se–Hf–Se-блоками в результате так называемой „самоинтеркаляции“.

При интеркаляции слоистых соединений типа *TX*₂ атомами 3*d*-переходных (*M*) металлов могут наблюдаться значительные изменения электронных и структурных характеристик, а также магнитных свойств, причем эти изменения зависят от степени участия интеркалированных атомов в образовании химической связи с прилегающими слоями в решетке *TX*₂. Среди систем типа *M_xTX*₂ наиболее изученными являются интеркалированные соединения на основе дихалькогенидов титана [5–7]. Так, например, в диселениде титана, интеркалированном железом или хромом, при больших концентрациях внедренных атомов ($x > 0.33$) обнаружены антиферромагнитные упорядочения [7–9]. Как установлено, при интеркаляции в этих системах происходит заметная гибридизация 3*d*-состояний интеркалированных атомов с молекулярными орбиталями самой матрицы.

Интеркалированные соединения на основе диселенида гафния, который является химическим и структурным аналогом диселенида титана, изучены значительно слабее. Практически ничего не известно о магнитных свойствах HfSe₂, интеркалированного 3*d*-переходными металлами. По сравнению с TiSe₂ диселенид гафния обладает большей шириной ВдВ-щели [10], поэтому можно ожидать, что взаимодействие интеркалированных атомов со слоями HfSe₂ будет более слабым. В связи с этим несомненный интерес представляет исследование роли особенностей кристаллического и электронного

строения самой матрицы в формировании физических свойств интеркалированных соединений. Кроме того, практически отсутствуют работы по изучению систем типа $M_xM'_yTX_2$, интеркалированных M и M' атомами 3d-металлов разного сорта. Исследования такого рода представляются важными, в частности, для понимания механизмов обменных взаимодействий в слоистых соединениях. В настоящей работе представлены оригинальные данные по исследованию фаз, полученных на основе соединения HfSe₂ при его интеркаляции хромом и медью.

2. Эксперимент

Образцы интеркалированных соединений в системе (Cu,Cr)–HfSe₂ синтезировались методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1100 К. Приготовление образцов включало три стадии: на первой синтезировалось соединение HfSe₂, которое служило матрицей для приготовления интеркалированных соединений; на второй производился синтез интеркалированных образцов Cr_xHfSe₂ ($x = 0.05; 0.1; 0.25$); на третьей стадии в образцы, содержащие хром с $x = 0.25$, были дополнительно интеркалированы атомы меди и получены образцы Cr_{0.25}Cu_yHfSe₂ ($y = 0.1; 0.2$). В качестве исходных материалов служили иодидный гафний, селен и медь марки осч и электролитический хром чистотой 99.98%. Синтез образцов на каждой стадии завершался серией гомогенизационных отжигов, повторяющихся до достижения однофазного состояния образцов. Аттестация образцов и последующее определение структурных характеристик осуществлялись методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance в $CuK\alpha$ -излучении. Измерения электросопротивления образцов проводились стандартным четырехконтактным методом на поликристаллических образцах цилиндрической формы длиной 12 мм и диаметром 4 мм в интервале температур 80–300 К. Такие образцы были спрессованы и подвергнуты спеканию в одинаковых условиях. Измерения магнитной восприимчивости образцов осуществлялись с помощью СКВИД-магнетометра фирмы Quantum Design в температурном интервале 2–350 К. Спектры ЭПР были зарегистрированы на спектрометре Bruker-EMXplus.

3. Результаты

Результаты рентгеноструктурных исследований показали, что параметры элементарной ячейки синтезированного нами диселенида гафния $a = 3.747 \text{ \AA}$, $c = 6.162 \text{ \AA}$ находятся в хорошем согласии со значениями, определенными ранее другими авторами [1,2]. Кристаллическая структура образцов Cr_xHfSe₂ при $x \leq 0.25$ сохраняет симметрию, характерную для исходной матрицы HfSe₂, и относится к структурному типу CdI₂. Параметр c элементарной ячейки при интеркаляции хрома уменьшается

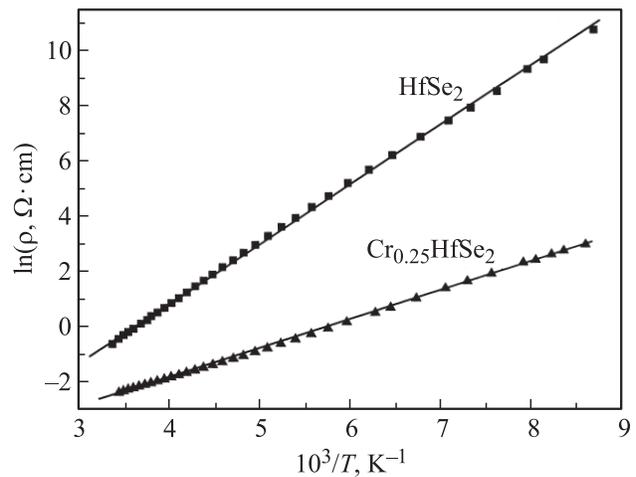


Рис. 1. Зависимости $\ln \rho$ от обратной температуры для образцов HfSe₂ и Cr_{0.25}HfSe₂.

и его относительное изменение для состава с $x = 0.25$ составляет $|\Delta c|/c_0 \approx 0.003$, в то время как в подобной системе Cr_xTiSe₂ эта величина составляет 0.007 (c_0 соответствует значениям для HfSe₂ и TiSe₂). Такое различие в деформации решетки свидетельствует о том, что взаимодействие интеркалированных атомов в ВдВ-щели со слоями HfSe₂ значительно слабее по сравнению с соединениями на основе диселенида титана.

Измерения электросопротивления HfSe₂ подтвердили полупроводниковый характер проводимости (рис. 1), а значение энергии активации, полученное из этих измерений, составило 0.15 eV, что согласуется с имеющимися литературными данными [1,3]. Результаты исследования электрических свойств образцов Cr_xHfSe₂, интеркалированных хромом, показали, что в них сохраняется полупроводниковый характер проводимости, но внедрение атомов хрома приводит к существенному снижению электросопротивления по сравнению с исходной матрицей, по-видимому, за счет увеличения концентрации носителей заряда в результате интеркаляции. Так, образец с $x = 0.25$ при комнатной температуре обладает примерно на порядок, а при $T = 120 \text{ K}$ более чем на два порядка величины меньшим значением электросопротивления. Энергия активации проводимости, определенная для Cr_{0.25}HfSe₂ по наклону линейной зависимости $\ln \rho(1/T)$, составляет 0.8 eV.

Исследования магнитных свойств синтезированных образцов показали, что диселенид гафния в широкой области температур является парамагнетиком и характеризуется слабым кюри-вейссовским вкладом с восприимчивостью порядка $10^{-7} \text{ emu/g} \cdot \text{Oe}$. Как показано на рис. 2 и 3, внедрение хрома в HfSe₂ приводит к возрастанию магнитной восприимчивости (χ). Для всех интеркалированных образцов Cr_xHfSe₂ при температурах ниже 100 К наблюдаются отклонения зависимости $\chi^{-1}(T)$ от линейной, что может указывать на

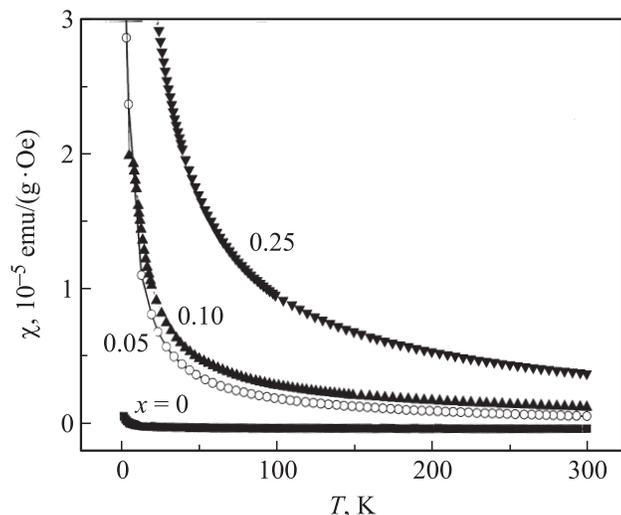


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов Cr_xHfSe_2 .

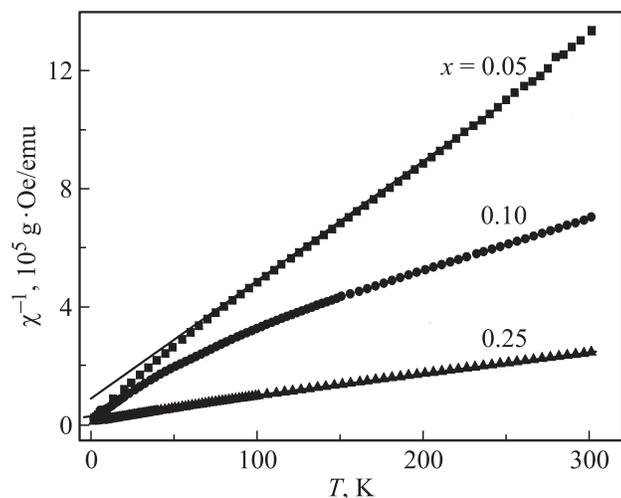


Рис. 3. Зависимости обратной восприимчивости от температуры образцов Cr_xHfSe_2 .

наличие взаимодействий между магнитными моментами ионов хрома. Поэтому для определения значений эффективного магнитного момента нами были взяты участки температурных зависимостей $\chi^{-1}(T)$ при температурах выше 100 К. Аппроксимация производилась в соответствии с обобщенным законом Кюри–Вейсса в виде $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta_p)$, где χ_0 представляет собой сумму диамагнитного вклада от ионного остова и вклада от коллективизированных электронов. Второе слагаемое в этом выражении представляет собой кюри-вейссовский вклад от локализованных магнитных моментов, где C и Θ_p — константа Кюри и парамагнитная температура Кюри соответственно. Результаты расчетов показаны в таблице. Как оказалось, ионы хрома в соединениях Cr_xHfSe_2 обладают меньшими эффективными магнитными моментами по сравнению со значением $3.87 \mu_B$ для иона Cr^{3+} при $g = 2$. Как следует из таблицы,

в системе Cr_xHfSe_2 эффективный момент хрома при увеличении x изменяется немонотонно. Немонотонная зависимость μ_{eff} от концентрации интеркалированных атомов наблюдалась и в системе Cr_xTiSe_2 [7]. Однако в последней изменения μ_{eff} были более значительными. Это отражает, по-видимому, различную степень делокализации $3d$ -электронов хрома в разных системах, зависящую от ширины ВДВ-щели. Вклад χ_0 при увеличении концентрации хрома изменяется от отрицательных значений к положительным, что свидетельствует об увеличении паулиевского вклада в восприимчивость, по-видимому из-за увеличения плотности электронных состояний на уровне Ферми при интеркаляции хрома. Парамагнитная температура Кюри Θ_p имеет отрицательные значения при $x \leq 0.25$, что свидетельствует о преобладании отрицательных обменных взаимодействий в подсистеме интеркалированных атомов хрома. Следует подчеркнуть, что, согласно результатам наших измерений, все соединения Cr_xHfSe_2 с содержанием хрома вплоть до $x = 0.25$ при температурах выше 2 К проявляют парамагнитные свойства, в то время как в других дихалькогенидах переходных металлов, интеркалированных атомами хрома, в частности в соединениях Cr_xTiSe_2 [7,8], Cr_xTiTe_2 [9], Cr_xNbSe_2 [11], при таких концентрациях наблюдаются состояния спинового или кластерного стекла, а при дальнейшей интеркаляции возникает дальний антиферромагнитный или ферромагнитный порядок.

Среди механизмов, приводящих к формированию различных магнитных состояний в интеркалированных соединениях, наряду со сверхобменным межслоевым взаимодействием между $3d$ -электронами интеркалированных атомов через промежуточный анион в литературе рассматривается косвенный обмен через электроны проводимости типа Рудермана–Киттеля–Касуи–Йосиды (РККИ), который носит далекодействующий и осциллирующий характер [12,13]. Отметим, что все перечисленные выше системы, в которых было выявлено

Значения параметров аппроксимации: не зависящий от температуры вклад χ_0 , постоянная Кюри C , парамагнитная температура Кюри Θ_p , эффективный магнитный момент μ_{eff} в зависимости от концентрации хрома x и меди y в интеркалированных соединениях Cr_xHfSe_2 и $\text{Cr}_{0.25}\text{Cu}_y\text{HfSe}_2$

x	y	Cr_xHfSe_2			
		$\chi_0, 10^{-6}$ emu/(g·Oe)	$C \cdot 10^{-3}$, (K·emu)/(g·Oe)	Θ_p , K	$\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}$, μ_B
0	0	-0.194	0.0034	-7.7	0
0.05	0	-0.075	0.27	-15	3.73
0.1	0	0.135	0.46	-45	3.55
0.25	0	0.284	1.18	-36	3.70
$\text{Cr}_{0.25}\text{Cu}_y\text{HfSe}_2$					$\mu_{\text{eff}}/f \cdot u$, μ_B
0.25	0.1	0.218	1.17	14	1.84
0.25	0.2	-10	4.49	19	3.6

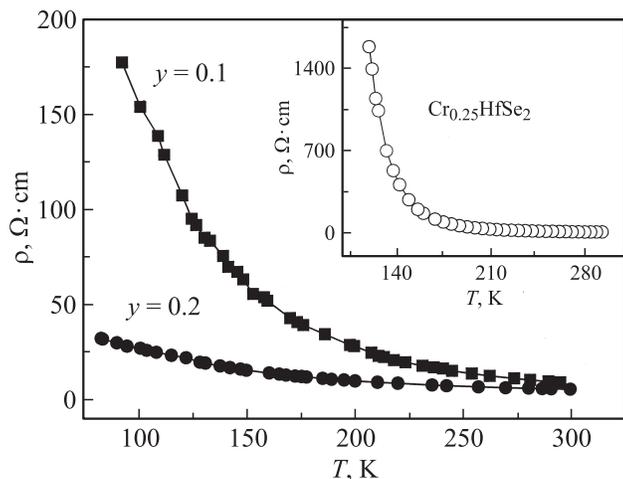


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления Cr_{0.25}HfSe₂ (на вставке) и медьсодержащих образцов Cr_{0.25}Cu_yHfSe₂.

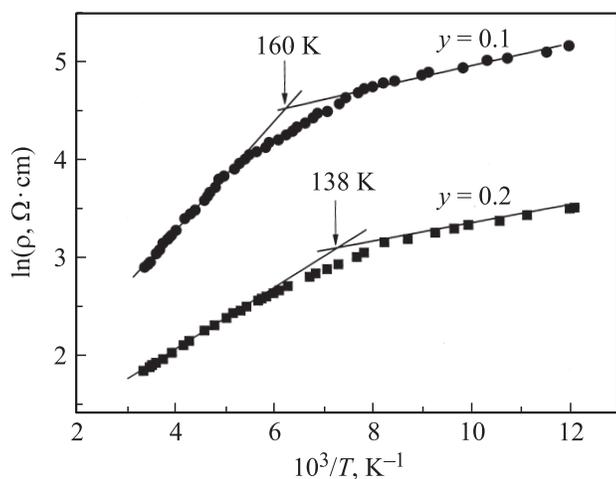


Рис. 5. Зависимости $\ln \rho$ от обратной температуры для образцов Cr_{0.25}Cu_yHfSe₂.

существование состояний типа спинового или кластерного стекла при $x \leq 0.25$, обладают металлическим типом проводимости. При этом проводимость в таких соединениях обладает значительной анизотропией: в направлении, параллельном слою, проводимость, как правило, существенно выше, чем перпендикулярно слою [5]. Поэтому предполагается, что косвенное обменное взаимодействие типа РККИ преобладает в слое внедренных атомов. Можно предположить, что причиной сохранения парамагнетизма соединений Cr_xHfSe₂ при интеркаляции является недостаточно высокая концентрация электронов в зоне проводимости, участие которых в обменном взаимодействии могло бы обеспечить корреляцию магнитных моментов атомов хрома внутри слоя.

С целью выяснения механизмов обменного взаимодействия в интеркалированных соединениях и установления роли свободных носителей заряда в формирова-

нии обменной связи между 3d-электронами нами были получены образцы Cr_{0.25}Cu_{0.1}HfSe₂ и Cr_{0.25}Cu_{0.2}HfSe₂, в которые наряду с атомами хрома были дополнительно внедрены атомы меди. Медь в данном случае должна была служить источником дополнительных электронов. Действительно, как показали измерения температурных зависимостей электросопротивления (представлены на рис. 4), внедрение меди привело к существенному уменьшению сопротивления по сравнению с Cr_{0.25}HfSe₂, хотя активационный характер сохранился. Однако в отличие от Cr_{0.25}HfSe₂ зависимости $\ln \rho (1/T)$, полученные для соединений Cr_{0.25}Cu_yHfSe₂ (рис. 5), не являются линейными в исследованном температурном интервале, а могут быть аппроксимированы двумя линейными участками с разным наклоном, т.е. с разной энергией активации. Энергии активации для низкотемпературного участка одинаковы для обоих образцов и составляют 8.5 meV. Энергии активации, определенные из высокотемпературного участка, составляют 47 и 25 meV для Cr_{0.25}Cu_{0.1}HfSe₂ и Cr_{0.25}Cu_{0.2}HfSe₂ соответственно. Наличие двух различных энергий активации может быть связано с тем, что ионы меди в исследуемых образцах могут находиться в двух разных состояниях Cu⁺ и Cu²⁺.

Присутствие ионов меди в двухвалентном состоянии было подтверждено данными ЭПР. В спектрах ЭПР для медьсодержащих образцов Cr_{0.25}Cu_yHfSe₂, полученных нами на частоте 9.3 GHz в диапазоне магнитных полей 2000–4200 Oe, были обнаружены сигналы в магнитном поле 3340 Oe от парамагнитных центров с g-фактором, равным 2.018, что, согласно [14], характерно для двухвалентных ионов Cu²⁺. Соотношение интенсивностей сигналов ЭПР образца с $y = 0.2$ и образца с $y = 0.1$ значительно превышало соотношение концентраций меди в образцах и по сделанным оценкам составляло не менее шести. Установление концентрации разновалентных ионов меди в каждом из образцов требует дополнительных исследований.

Полученные данные показывают, что увеличение концентрации свободных носителей заряда, а следовательно, и электропроводности соединений Cr_{0.25}Cu_yHfSe₂ происходит как за счет роста концентрации ионов меди, так и за счет их дополнительной ионизации. Можно предположить, что в медьсодержащих соединениях электронные состояния Cu²⁺ образуют более глубокие уровни по сравнению с Cu⁺. Увеличение числа этих состояний в Cr_{0.25}Cu_{0.2}HfSe₂, о чем свидетельствуют данные ЭПР, может привести к образованию и расширению примесной зоны и, как следствие, к уменьшению энергии активации в высокотемпературной области. Кроме того, из-за меньшей концентрации ионов Cu²⁺ в Cr_{0.25}Cu_{0.1}HfSe₂ смена активационного процесса в этом соединении должна проявиться при более высокой температуре по сравнению с Cr_{0.25}Cu_{0.2}HfSe₂. Эти предположения согласуются с экспериментальными данными (рис. 5).

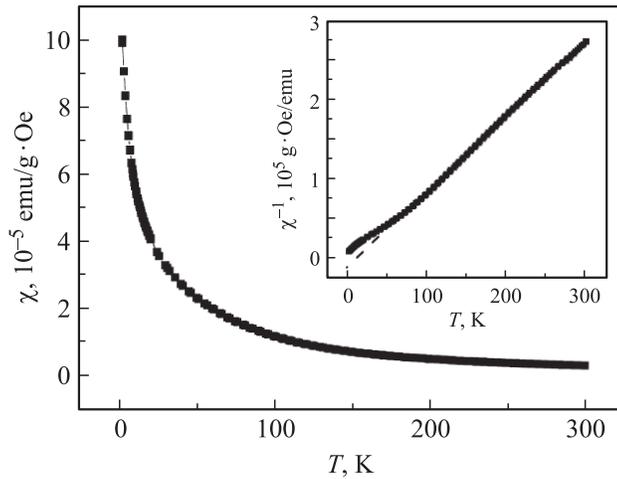


Рис. 6. Зависимости магнитной восприимчивости и обратной магнитной восприимчивости (на вставке) от температуры образца $\text{Cr}_{0.25}\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$.

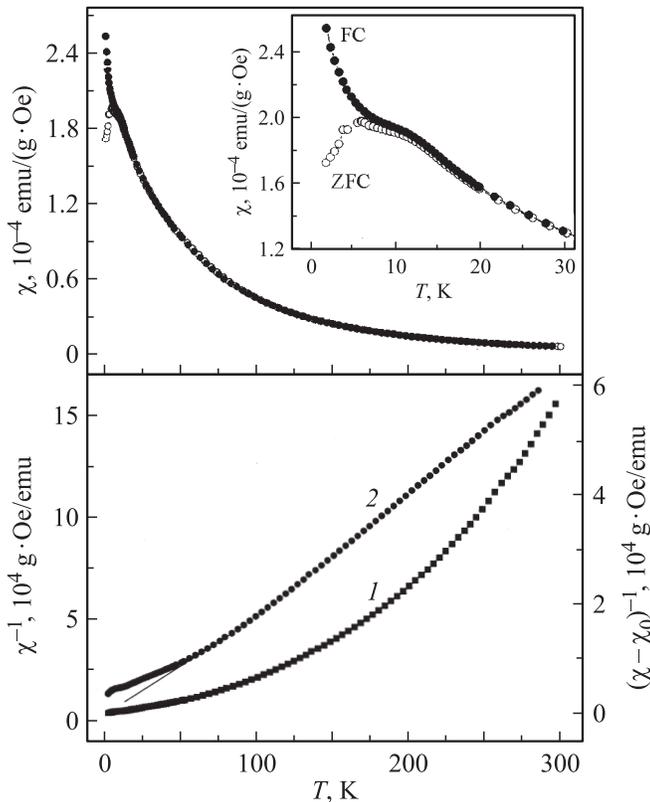


Рис. 7. а) Зависимости магнитной восприимчивости от температуры образца $\text{Cr}_{0.25}\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$. б) Зависимости $\chi^{-1}(T)$ (1) и $(\chi - \chi_0)^{-1}(T)$ (2) для образца $\text{Cr}_{0.25}\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$.

На рис. 6 и 7 показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости медьсодержащих образцов. При увеличении содержания меди величина магнитной восприимчивости возрастает по сравнению с $\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$. Как видно, у соединения $\text{Cr}_{0.25}\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$ зависимость $1/\chi(T)$ также обнаруживает отклонение

от линейной зависимости ниже 100 К, однако характер отклонения иной, чем у исходного образца, не содержащего медь (рис. 3). Для $\text{Cr}_{0.25}\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$ при измерениях $\chi(T)$ после охлаждения без поля (режим ZFC) обнаружен максимум при $T_f = 6.5$ К, а также различие в ходе кривых $\chi(T)$ в зависимости от режима измерения (FC или ZFC), как это видно из рис. 7, а. Полученные данные свидетельствуют о том, что в этом соединении при охлаждении ниже температуры замерзания T_f возникает состояние типа кластерного спинового стекла. Еще одной особенностью этого образца является существенно нелинейный характер зависимости $1/\chi(T)$ (рис. 7, б, кривая 1). Посредством аппроксимации экспериментальных зависимостей $\chi(T)$ для образцов $\text{Cr}_{0.25}\text{Cu}_y\text{HfSe}_2$ были определены параметры χ_0 , C и Θ_p , входящие в выражение для восприимчивости. Как указано в таблице, величина Θ_p в медьсодержащих образцах становится положительной, что указывает на преобладание обменных взаимодействий ферромагнитного типа в образцах с медью в отличие от образцов Cr_yHfSe_2 , для которых получены отрицательные значения Θ_p . Обращает на себя внимание тот факт, что величина χ_0 для образца $\text{Cr}_{0.25}\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$ имеет значение, сравнимое с полученным для соединения $\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$. В то же время для образца $\text{Cr}_{0.25}\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$ наилучшие результаты аппроксимации (среднеквадратичное отклонение не превышало 3–5%) были получены при достаточно большом отрицательном значении $\chi_0 = -10^{-5}$ emu/(g·Oe). Отсутствие линейного участка на зависимости обратной восприимчивости от температуры для $\text{Cr}_{0.25}\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$ может быть как раз вызвано этим дополнительным слагаемым, который дает существенный вклад в измеряемую величину χ . При введении этой поправки и учете только кюри-вейссовского вклада зависимость $(\chi - \chi_0)^{-1}(T)$ приобретает в температурной области выше 100 К линейный характер (рис. 7, б, кривая 2). Значения C и Θ_p , полученные из аппроксимации экспериментальной зависимости $\chi(T)$ выше 100 К, приведены в таблице. Природа такого значительного по величине диамагнитного вклада χ_0 не может быть связана с диамагнетизмом ионных остовов, поскольку оценка диамагнитной восприимчивости для элементов, входящих в состав данного соединения, дает величину, не превышающую $\chi_{\text{ion}} = -10^{-6}$ cm³/g [15]. По всей вероятности, происхождение довольно высокого диамагнитного вклада может быть связано со свободными носителями и отражает особенности электронного спектра в данном соединении, который к настоящему времени совершенно не исследован. Однако для узкощелевых полупроводниковых соединений, содержащих примеси с изменяющейся электронной конфигурацией и зарядовым состоянием, имеются данные, указывающие на возможность появления электронного диамагнитного вклада такой величины [16]. Согласно [17,18], диамагнитная восприимчивость узкощелевого полупроводника пропорциональна скорости межзонных переходов и возрастает при уменьшении ширины запрещенной зоны

(энергии активации). Вполне возможно, что подобная ситуация реализуется в интеркалированных соединениях Cr_{0.25}Cu_yHfSe₂, исследуемых в настоящей работе.

Возрастание парамагнитного вклада в восприимчивость медьсодержащих образцов может быть связано с изменением характера взаимодействия между ионами хрома, обусловленного увеличивающейся концентрацией носителей заряда, на что указывает смена знака парамагнитной температуры Кюри. Нельзя также исключать и существование дополнительного вклада локализованных 3*d*-электронов ионов меди, находящихся в состоянии Cu²⁺ и обладающих в случае свободного иона спиновым магнитным моментом 1.73 μ_B. Так как в исследуемых соединениях присутствуют два типа магнитоактивных ионов, величины эффективных магнитных моментов для медьсодержащих образцов были рассчитаны на формульную единицу и составили 1.84 и 3.6 μ_B для Cr_{0.25}Cu_{0.1}HfSe₂ и Cr_{0.25}Cu_{0.2}HfSe₂ соответственно (см. таблицу). В случае отсутствия взаимодействия в системе магнитоактивных ионов разного сорта их вклад в магнитную восприимчивость является аддитивным, а эффективные магнитные моменты, определенные из экспериментальной зависимости χ(*T*), должны удовлетворять следующему выражению:

$$(\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}})^2 = x(\mu_{\text{eff}}^{\text{Cr}})^2 + y(\mu_{\text{eff}}^{\text{Cu}})^2, \quad (1)$$

где μ_{eff}^{exp} — значение, полученное из эксперимента и рассчитанное на формульную единицу, а *x* = 0.25 и *y* — коэффициенты, соответствующие содержанию хрома и меди в формульной единице соответственно. Расчеты для проверки выполнимости данного соотношения были выполнены при условии, что значение μ_{eff} ионов хрома равно его значению в исходном соединении Cr_{0.25}HfSe₂ (3.7 μ_B). Кроме того, принимая во внимание соотношение интенсивностей спектров ЭПР, можно заключить, что доля двухвалентной меди в образце Cr_{0.25}Cu_{0.1}HfSe₂ значительно меньше ее атомной концентрации в этом соединении. Если рассмотреть гипотетически предельный случай, когда вся медь в Cr_{0.25}Cu_{0.2}HfSe₂ находится в состоянии Cu²⁺ с μ_{eff} = 1.73 μ_B, то ее содержание в расчете на формульную единицу в Cr_{0.25}Cu_{0.1}HfSe₂ не может превышать *y*/3 ≈ 0.03. Проведенные при этих условиях численные оценки правой части выражения (1) показали, что для соединения Cr_{0.25}Cu_{0.1}HfSe₂ это равенство в пределах погрешности определения μ_{eff} выполняется. В то же время для Cr_{0.25}Cu_{0.2}HfSe₂ значение левой части уравнения (1) более чем в 3 раза превышает расчетное значение. Учет действительного содержания ионов Cu²⁺ в каждом из соединений не сможет привести к существенным изменениям соотношения между экспериментальными и расчетными магнитными моментами. Результаты проведенного анализа восприимчивости свидетельствуют о том, что при возрастании содержания меди, находящейся в парамагнитном состоянии с одной стороны, и увеличении концентрации носителей заряда с

другой стороны происходит усиление взаимодействий в системе магнитоактивных ионов. Это способствует возникновению областей с ближним магнитным порядком и установлению состояния кластерного спинового стекла, как это было обнаружено в Cr_{0.25}Cu_{0.2}HfSe₂. Поэтому завышенные значения μ_{eff}^{exp} являются, по-видимому, следствием существования в этом соединении областей ближнего магнитного порядка в широкой области температур выше *T_f*.

4. Заключение

Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что внедрение атомов 3*d*-переходных элементов в диселенид гафния приводит к существенному изменению как электрических, так и магнитных свойств. Увеличение концентрации хрома в соединениях Cr_{*x*}HfSe₂ сопровождается снижением электросопротивления при сохранении полупроводникового типа проводимости. По данным измерений магнитной восприимчивости все соединения Cr_{*x*}HfSe₂ с содержанием хрома до *x* = 0.25 остаются парамагнетиками при температурах выше 2 К. Установлено, что, как и в ряде других Cr_{*x*}TX₂ систем [7–9,11], величина эффективного магнитного момента хрома в соединениях Cr_{*x*}HfSe₂ немонотонно зависит от концентрации и ниже (3.55–3.73 μ_B) ожидаемого спинового значения для иона Cr³⁺ (3.87 μ_B). Такое поведение может быть следствием частичной гибридизации 3*d*-электронов хрома с 4*p*-состояниями селена и 5*d*-состояниями гафния из-за формирования ковалентно-подобных связей между внедренным атомом и матрицей. Отрицательные значения парамагнитной температуры Кюри, полученные для Cr_{*x*}HfSe₂, указывают на существование антиферромагнитных обменных взаимодействий в подсистеме интеркалированных атомов хрома. Обнаружено, что дополнительное внедрение атомов меди, которое сопровождается увеличением концентрации электронов, приводит к изменению знака парамагнитной температуры Кюри и возникновению в соединении Cr_{0.25}Cu_{0.2}HfSe₂ состояния типа кластерного спинового стекла при температурах ниже *T_f* = 6.5 К. Эти результаты свидетельствуют о том, что наряду со сверхобменным взаимодействием механизм косвенного обменного взаимодействия типа РККИ оказывает большое влияние на магнитное состояние слоистых соединений типа TX₂, интеркалированных атомами 3*d*-металлов.

Авторы выражают благодарность Н.В. Селезневой за помощь в рентгеновской аттестации образцов.

Список литературы

- [1] D.L. Greenaway, R. Nitsche. J. Phys. Chem. Solids **26**, 1445 (1965).
- [2] A.H. Reshak, S. Auluck. Physica B **363**, 25 (2005).
- [3] K. Radhakrishnan, K. Rilla. Asian J. Chem. **20**, 3774 (2008).
- [4] D. Hodul, M.J. Sienko. Physica B+C **99**, 215 (1980).

- [5] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **38**, 565 (1989).
- [6] M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. *J. Solid State Chem.* **69**, 280 (1987).
- [7] V.G. Pleschov, N.V. Baranov, A.N. Titov, K. Inoue, M.I. Bartashevich, T. Goto. *J. Alloys Comp.* **320**, 13 (2001).
- [8] N.V. Baranov, A.N. Titov, V.I. Maksimov, A. Daoud-Aladin, A. Podlesnjak. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 5255 (2005).
- [9] N.V. Baranov, V.G. Pleshchev, N.V. Selezneva, E.M. Sherokalova, A.V. Korolev, V.A. Kazantsev, A.V. Proshkin. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 506 002 (2009).
- [10] F.R. Gamble. *J. Solid State Chem.* **9**, 358 (1974).
- [11] S.S.P. Parkin, R.H. Friend. *Phil. Mag. B* **41**, 65 (1980).
- [12] N. Suzuki, T. Teshiam, K. Motizuki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (Suppl. 32-3), 299 (1993).
- [13] Y. Tazuke, Y. Ohta, S. Miyamoto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2644 (2005).
- [14] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп.* Наука, М. (1972). 672 с.
- [15] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела.* Мир, М. (1979). Т. 2. С. 264.
- [16] Б.А. Волков, О.М. Ручайский. *ФТТ* **40**, 57 (1998).
- [17] Л.А. Фальковский, А.В. Бродовой, Г.В. Лашкарев. *ЖЭТФ* **80**, 334 (1981).
- [18] А.Н. Васильев, Б.А. Волков, Т.Н. Волошок, С.В. Кувшиников. *Письма в ЖЭТФ* **61**, 768 (1995).