

05,12

## Электрические и магнитные свойства интеркалированных соединений в системе $Gd_xNbSe_2$ ( $0 \leq x \leq 0.33$ )

© В.Г. Плещев

Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: v.g.pleshchev@urfu.ru

Поступила в Редакцию 21 января 2022 г.

В окончательной редакции 21 января 2022 г.

Принята к публикации 22 января 2022 г.

Измерения электрических и магнитных свойств произведены на поликристаллических образцах диселенида ниобия, интеркалированного атомами гадолиния. Зависимости электросопротивления от температуры указывают на преимущественно фононный механизм рассеяния носителей заряда, а концентрационные зависимости определяются увеличивающимся рассеянием на внедренных атомах. Магнитные свойства  $Gd_xNbSe_2$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ ) исследованы в области температур 2–350 К и диапазоне магнитных полей до 70 кОе. По результатам исследований магнитной восприимчивости и намагниченности показана возможность существования в исследуемых соединениях антиферромагнитных взаимодействий и обнаружено явление спиновой переориентации в магнитном поле. Обнаруженное уменьшение эффективного магнитного момента ионов гадолиния при возрастании их концентрации объясняется возможным внутримолекулярным обменом.

**Ключевые слова:** диселенид ниобия, гадолиний, интеркаляция, электросопротивление, намагниченность, эффективный магнитный момент.

DOI: 10.21883/FTT.2022.05.52335.281

### 1. Введение

Интеркалированные соединения на основе дихалькогенидов переходных металлов ( $T$ ) со слоистой атомной структурой (СДПМ) типа  $TX_2$  ( $X$  — халькоген) представляют собой один из видов систем с пониженной размерностью, которые в последние годы вызывают все возрастающий интерес [1]. Многие из них обладают целым рядом интересных свойств, как, например, диселенид ниобия, в котором наблюдается сверхпроводимость при  $T = 7$  К и структурный переход с образованием волны зарядовой плотности (ВЗП) при  $T = 34$  К [2,3].

Ранее проведенные исследования показали, что физические свойства соединений, получаемых путем интеркалирования атомами  $3d$ -элементов, существенно отличаются от свойств исходных соединений  $TX_2$ . Дополнительные взаимодействия внедренных атомов с атомами матрицы приводят к деформации кристаллической решетки, изменению электрических свойств интеркалированных материалов, к формированию различных магнитных состояний. Так, например, интеркалирование СДПМ атомами  $3d$ -элементов, как правило, приводит к подавлению перехода в состояние с ВЗП. Ионы этих элементов обладают значительно меньшей величиной эффективных магнитных моментов вследствие частичной гибридизации  $3d$ -электронов с электронными состояниями интеркалированной ими матрицы [4]. Вместе с тем имеется значительно меньше работ, посвященных исследованиям СДПМ, интеркалированных атомами редкоземельных элементов (РЗЭ). Часть работ в этом направлении посвящена изучению несоответствующих (мис-

ситных) слоистых соединений, в которых атомы РЗЭ содержатся в отдельном структурном фрагменте, а также непосредственной интеркаляции РЗЭ с переменной валентностью [5,6].

Выбор РЗЭ в качестве интеркалянта обусловлен тем, что РЗЭ-ионы обладают большими значениями магнитных моментов. В этом ряду гадолиний в состоянии  $Gd^{3+}$  отличается половинным заполнением  $4f$ -оболочки, и его магнитный момент определяется только спиновым вкладом. В системе  $Gd_xTiSe_2$ , благодаря локализации  $4f$ -электронов, величина эффективного магнитного момента ионов гадолиния соответствовала спиновому значению ( $7.94 \mu_B$ ), а температурная зависимость магнитной восприимчивости в интервале температур 15–350 К подчинялась закону Кюри–Вейсса. При низких температурах на зависимостях  $\chi(T)$  были обнаружены аномалии, что в совокупности с отрицательными значениями парамагнитной температуры Кюри указывало на антиферромагнитное состояние ниже температуры  $T = 9$  К [7]. Это подтверждалось и характером полевых зависимостей намагниченности  $Gd_xTiSe_2$ .

При анализе механизмов формирования физических свойств интеркалированных соединений необходимо принимать во внимание не только различия в природе и электронном строении внедряемых атомов, но и характерные особенности исходных дихалькогенидов, используемых для интеркалирования. Это может касаться дихалькогенидов, образованных на основе элементов  $V$  группы. В частности, диселенид ниобия, в отличие от  $TiSe_2$ , может существовать в различных структурных модификациях (политипах). Наиболее часто встречаю-

щимися являются структуры  $2H\text{-NbSe}_2$  и  $4H\text{-NbSe}_2$ , отличающиеся количеством слоев в элементарной ячейке и соответственно величинами параметров элементарной ячейки. Кроме того, в отличие от соединений на основе дихалькогенидов титана и ванадия, где атомы металла занимают октаэдрические позиции, в  $2H\text{-NbSe}_2$  атомы металла располагаются в тригонально-призматической координации [8]. Второе отличие состоит в том, что в  $4d$ -оболочке ниобия при образовании  $\text{NbSe}_2$  сохраняется один нескомпенсированный электрон, что делает необходимым учет магнитных свойств самой матрицы.

В настоящей работе представлены результаты исследования электрических и магнитных свойств синтезированных образцов  $\text{Gd}_x\text{NbSe}_2$ , проведенного с целью изучения влияния особенностей кристаллического и электронного строения матрицы на формирование физических свойств соединений, интеркалированных РЗЭ-элементами.

## 2. Эксперимент

Поликристаллические образцы  $\text{Gd}_x\text{NbSe}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ ) были получены методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах [4,7]. Температура синтеза и последующих гомогенизационных отжигов ( $650\text{--}700^\circ\text{C}$ ) соответствовала условиям формирования  $2H$ -модификации  $\text{NbSe}_2$ . Для аттестации полученных образцов использовались методы рентгенографического и микронного анализа, а обработка дифрактограмм проводилась с помощью пакета прикладных программ. Измерения электросопротивления проводились в интервале температур  $6\text{--}320\text{ K}$  с использованием автономного криостата замкнутого цикла CryoFree204. Измерения магнитных свойств проводились на СКВИД магнитометре MPMS-XL-7 в интервале температур  $2\text{--}350\text{ K}$  и в диапазоне магнитных полей до  $70\text{ kOe}$ .

## 3. Результаты

Представленные на рис. 1 температурные зависимости электросопротивления  $\rho$  образцов  $\text{Gd}_x\text{NbSe}_2$  демонстрируют линейное возрастание при повышении температуры, что свидетельствует о преимущественно фонном механизме рассеянии носителей заряда. Увеличение содержания интеркалированных атомов также приводит к росту электросопротивления, что связано с повышением интенсивности рассеяния на дефектах структуры и примесях, роль которых играют внедренные ионы гадолиния. Такая зависимость подобна обнаруженной ранее в системе  $\text{Cd}_x\text{TiSe}_2$  [7]. В области низких температур при  $T \rightarrow 0\text{ K}$  величина  $\rho$  стремится к некоторому постоянному значению  $\rho_0$ , которое можно связать с остаточным сопротивлением, обусловленным рассеянием на примесях и которое возрастает при росте содержания атомов гадолиния от  $0.57\ \mu\Omega \cdot \text{m}$  при  $x = 0.1$  до  $2.95\ \mu\Omega \cdot \text{m}$  при  $x = 0.33$ .

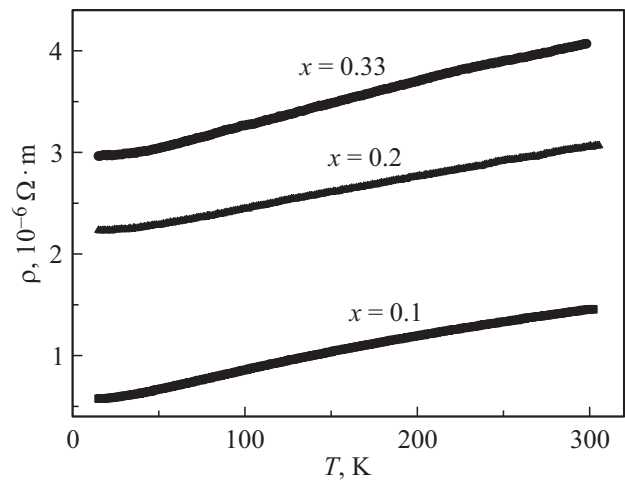


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления  $\text{Gd}_x\text{NbSe}_2$ .

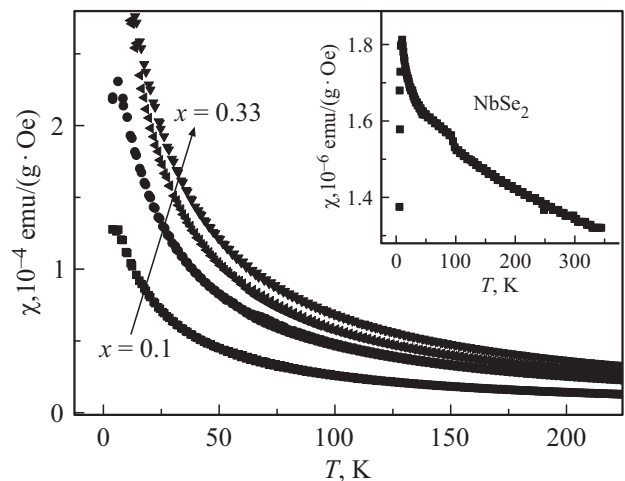


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{NbSe}_2$  (на вставке) и интеркалированных соединений  $\text{Gd}_x\text{NbSe}_2$ .

Измерения магнитной восприимчивости  $\chi$  интеркалированных соединений  $\text{Gd}_x\text{NbSe}_2$  показали, что величина восприимчивости возрастает по мере увеличения содержания гадолиния в образцах (рис. 2). Температурные зависимости  $\chi(T)$  соответствуют парамагнитному состоянию и хорошо описываются законом Кюри–Вейсса в виде:

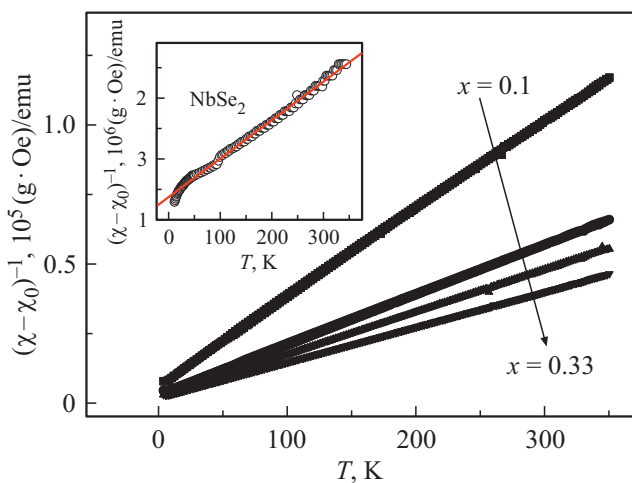
$$\chi(T) = \chi_0 + C \cdot (T - \Theta_p)^{-1}, \quad (1)$$

где  $\chi_0$  — температурно-независимый член,  $C$  — постоянная Кюри–Вейсса,  $\Theta_p$  — парамагнитная температура Кюри.

Результаты, полученные путем аппроксимации зависимости  $\chi(T)$  согласно (1), представлены в таблице. В четвертой и пятой колонках приведены значения эффективных магнитных моментов в расчете на формульную единицу каждого соединения и ион гадолиния. На рис. 3 представлены температурные за-

Значения температурно-независимого вклада в магнитную восприимчивость  $\chi_0$ , парамагнитной температуры Кюри  $\Theta_p$ , эффективного магнитного момента в расчете на формульную единицу ( $\mu_{\text{eff}}^{fu}$ ) и на ион гадолиния ( $\mu_{\text{eff}}^{\text{Gd}}$ )

$x$	$\chi_0, 10^{-6}$ emu/g · Oe	$\Theta_p, \text{K}$	$\mu_{\text{eff}}^{fu}, \mu_B$ по уравнению (1)	$\mu_{\text{eff}}^{\text{Gd}}, \mu_B$ по уравнению (1)	$\mu_{\text{eff}}^{\text{Gd}}, \mu_B$ по уравнению (2)
1	2	3	4	5	6
0	1.05	-100	0.56	—	—
0.1	0.46	-17	2.54	8.02	7.84
0.2	1.6	-21	3.55	7.94	7.84
0.25	1.4	-19	3.88	7.76	7.68
0.33	2.3	-16	4.36	7.54	7.52



**Рис. 3.** Температурные зависимости обратной величины восприимчивости NbSe<sub>2</sub> (на вставке) и интеркалированных соединений Gd<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub>.

висимости обратной восприимчивости, обусловленной Кюри–Вейсовским вкладом (второе слагаемое в уравнении (1)), имеющие линейный характер, что подтверждает надежность проведенной аппроксимации. На полученных температурных зависимостях  $\chi$  отсутствовали какие-либо аномалии в области температур, соответствующих температуре Кюри для чистого гадолиния (примерно 290 K), что может служить свидетельством реализации процесса интеркалирования.

Как было отмечено выше, у иона Nb<sup>4+</sup> в диселениде сохраняется один неспаренный 4*d*-электрон, а следовательно, матрица NbSe<sub>2</sub> может обладать магнитным моментом. Магнитные свойства NbSe<sub>2</sub> исследовались ранее в ряде работ [3,9], однако однозначного представления о магнитном состоянии данного соединения не было сформировано. На вставке на рис. 2 показана полученная нами зависимость  $\chi(T)$  для исходного диселенида ниобия. Резкое снижение  $\chi$  при  $T < 8 \text{ K}$  соответствует переходу диселенида ниобия в сверхпроводящее состояние. Известны попытки представления  $\chi(T)$  для NbSe<sub>2</sub> в виде совокупности нескольких участков с разными эффективными магнитными моментами [10]. Однако нам

представляется возможным вполне удовлетворительно аппроксимировать полученную зависимость в широкой температурной области выражением (1) и определить значения величин  $\theta_p$  для NbSe<sub>2</sub> и эффективного магнитного момента формульной единицы NbSe<sub>2</sub>. Линейные зависимости величины  $(\chi - \chi_0)^{-1}$  от температуры, показанные на вставке на рис. 3, подтверждают возможность такой аппроксимации.

Как следует из приведенных данных, эффективный магнитный момент в расчете на формульную единицу интеркалированных соединений при увеличении содержания гадолиния непрерывно возрастает, а магнитный момент иона гадолиния испытывает тенденцию к снижению. При учете возможного вклада в магнитную восприимчивость самой матрицы определение эффективного магнитного момента гадолиния было также выполнено с использованием выражения

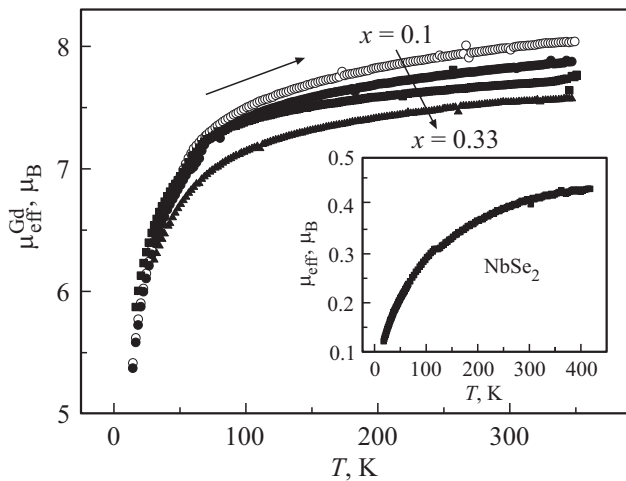
$$(\mu_{\text{eff}}^{fu})^2 = (\mu_{\text{eff}}^{\text{NbSe}_2})^2 + x(\mu_{\text{eff}}^{\text{Gd}})^2. \quad (2)$$

Здесь для эффективного магнитного момента NbSe<sub>2</sub> принято полученное нами значение  $0.56\mu_B$ .

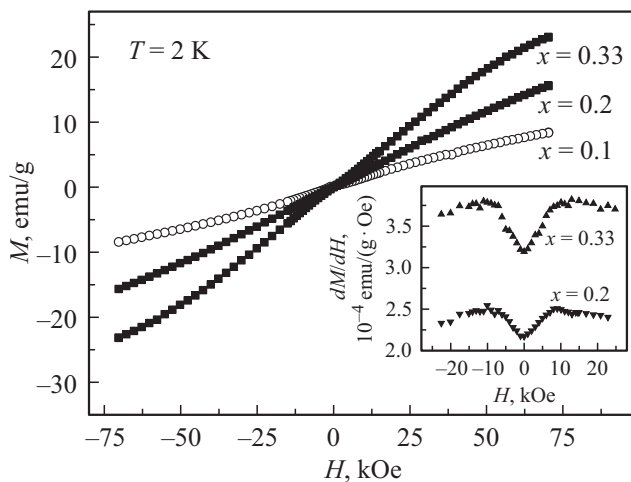
Определенные из этого выражения значения  $\mu_{\text{eff}}$  ионов гадолиния приведены в шестой колонке таблицы. При анализе приведенных в таблице данных следует отметить отсутствие явной концентрационной зависимости парамагнитной температуры Кюри, однако ее отрицательные значения позволяют предположить существование в исследуемых соединениях, включая и диселенид ниобия, взаимодействий антиферромагнитного типа. Дополнительное подтверждение этому может быть получено при анализе характера температурных зависимостей эффективных магнитных моментов как ионов гадолиния, так и диселенида ниобия. Такие расчеты были выполнены в соответствии с выражением

$$\mu_{\text{eff}}^2 = 8\chi_{\text{mol}}T/x, \quad (3)$$

где  $\chi_{\text{mol}}$  — молярная восприимчивость соединений,  $T$  — температура,  $x$  — содержание гадолиния в Gd<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub>. Результаты расчетов для образцов различного состава представлены на рис. 4. Видно, что по мере увеличения температуры значения  $\mu_{\text{eff}}^{\text{Gd}}$  для каждого образца возрастают, асимптотически стремясь к некоторым



**Рис. 4.** Температурная зависимости эффективного магнитного момента  $\text{NbSe}_2$  (на вставке) и ионов гадолиния в  $\text{Gd}_x\text{NbSe}_2$ .



**Рис. 5.** Полевые зависимости намагниченности интеркалированных соединений  $\text{Gd}_x\text{NbSe}_2$  и производных  $dM/dH$  (на вставке).

постоянным значениям, которые уменьшаются по мере возрастания содержания гадолиния. Такой вид зависимостей  $\mu_{\text{eff}}(T)$  характерен для систем, в которых при понижении температуры возникают взаимодействия антиферромагнитного типа между магнитоактивными ионами, как, например, в  $\text{Fe}_x\text{HfS}_2$  [11]. Подобный вид зависимости приведен и для  $\text{NbSe}_2$  (рис. 4), что соответствует отрицательному значению  $\theta_p$ , полученному в результате аппроксимации уравнением (1).

Антиферромагнитный характер взаимодействия подтверждается также и полевыми зависимостями намагниченности  $M$  образцов  $\text{Gd}_x\text{NbSe}_2$ , измеренными при  $T = 2\text{ K}$  и представленными на рис. 5. Эти зависимости показывают отсутствие насыщения вплоть до полей величиной  $H = 70\text{ kOe}$  и испытывают слабо выраженный перегиб, ассоциирующийся со спиновой переориентацией. Величина критического поля  $H_c$ , составляющая

примерно  $9\text{ kOe}$ , была определена по максимуму полевой зависимости  $dM/dH$  на рис. 5. Это значение вдвое меньше критического поля, которое наблюдалось в системе  $\text{Gd}_x\text{TiSe}_2$  [7,12].

#### 4. Заключение

Исследование влияния интеркаляции атомами гадолиния на физические свойства соединений  $\text{Gd}_x\text{NbSe}_2$ , проведенное в настоящей работе, показало, что температурные зависимости электросопротивления указывают на преимущественно фоновый механизм рассеяния носителей заряда, а возрастание сопротивления при увеличении концентрации атомов гадолиния объясняется уменьшением подвижности носителей заряда при их рассеянии на внедренных атомах. Этот вывод подтверждается характером изменения остаточного сопротивления у образцов различного состава.

Возрастание содержания гадолиния приводит к увеличению магнитной восприимчивости, и ее температурные зависимости для всех образцов удовлетворительно описываются законом Кюри–Вейсса. В результате такой аппроксимации были определены значения температурно-независимого слагаемого  $\chi_0$  и парамагнитной температуры Кюри  $\theta_p$ . Учет температурно-независимого слагаемого позволил определить вклад локализованных магнитных моментов в интеркалированных соединениях. Такая же аппроксимация была выполнена и для диселенида ниобия, и на ее основании был определен эффективный магнитный момент самой матрицы, равный  $0.56\ \mu_B$ . Эффективные магнитные моменты ионов гадолиния были определены как в результате непосредственной аппроксимации экспериментальных данных, так и при расчете с учетом вклада самой матрицы  $\text{NbSe}_2$ . И в том и в другом случае полученные результаты свидетельствуют о снижении  $\mu_{\text{eff}}^{\text{Gd}}$  по сравнению со спиновым значением ( $7.94\ \mu_B$ ). Такого снижения не наблюдалось при интеркалировании гадолинием диселенида титана [7]. Поскольку представляется маловероятным, что  $4f$ -электроны гадолиния могут взаимодействовать с молекулярными орбиталями матрицы, как это происходит в случае интеркалирования  $3d$ -элементами, наблюдаемое снижение  $\mu_{\text{eff}}^{\text{Gd}}$  может происходить в результате внутримолекулярного обмена между  $4f$ -электронами гадолиния и  $4d$ -электронами ниобия.

Отрицательные значения парамагнитных температур Кюри и характерная зависимость эффективных магнитных моментов от температуры, позволяющая предполагать наличие взаимодействий антиферромагнитного типа в  $\text{NbSe}_2$  и в соединениях  $\text{Gd}_x\text{NbSe}_2$ . Однако в  $\text{Gd}_x\text{NbSe}_2$  интеркаляция гадолинием не приводит к формированию дальнего магнитного порядка или даже спинстекольного состояния с явно выраженными критическими температурами, как это наблюдалось ранее в системе  $\text{Gd}_x\text{TiSe}_2$  [7]. Объяснение этому может быть получено при анализе полевых зависимостей намагниченности

интеркалированных соединений, которые испытывают перегиб при значении критического поля в два раза меньшем, чем в системе  $Gd_xTiSe_2$ . Это свидетельствует о значительно меньшей энергии антиферромагнитного обмена между  $4f$ -электронами гадолиния в  $Gd_xNbSe_2$ . Такие различия в магнитном состоянии этих двух систем следует связать со структурными и магнитными особенностями диселенидов титана и ниобия, использовавшихся для интеркалирования.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FEUZ-2020-0054).

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх. УФН **188**, 1, 3 (2018). doi: 10.3367/UFNr.2017.02.038065
- [2] J.A. Wilson, F.J. Di Salvo, S. Mahajan. Adv. Physics **50**, 8, 1171 (2001). doi: 10.1080/00018730110102718
- [3] H.N.S. Lee, M. Garcia, H. Mc Kinzie, A. Wold. J. Solid State Chem. **1**, 2, 190 (1970). doi: 10.1016/0022-4596(70)90013-7
- [4] N.V. Toporova, V.I. Maksimov, V.G. Pleschov, A.N. Titov, N.V. Baranov. Phys. Met. Metallogr. **99**, Suppl. 1, 50 (2005).
- [5] T. Terashima, N. Kojima. J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 658 (1994). doi.org/10.1143/JPSJ.63.658
- [6] S. Danzenbacher, S.L. Molodtsov, K. Koepernik, Y. Tamm, C. Laubschat. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **341**, 1, 45 (2000). doi: 10.1080/10587250008026115
- [7] E.M. Sherokalova, V.G. Pleschov, N.V. Baranov, A.V. Korolev. Phys. Lett. A. **369**, 3, 236 (2007). doi: 10.1016/j.physleta.2007.04.084
- [8] F.R. Gamble. J. Solid State Chem. **9**, 358 (1974). doi: 10.1016/0022596(74)90095-4
- [9] J. Bartolome, E. Bartolome, V.V. Eremenko, V.V. Ibulayev, V.A. Sirenko, Y.T. Petrusenko. Low Temp. Phys. **34**, 8, 642 (2008). doi: 10.1063/1.2967509
- [10] L.M. Kulikov, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev. Powder Metall. Met. Ceram. **41**, 1–2, 107 (2002). doi: 10.1023/A:1016076918474
- [11] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева. ФТТ **60**, 2, 245 (2018). doi: 10.21883/FTT.2018.02.45375.219
- [12] Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, В.И. Максимов, Н.В. Селезнева, Е.М. Шерокалова. Нанотехника **3**, 15 (2008).

Редактор Е.Ю. Флегонтова