

05,12

Эволюция магнитных свойств при раздельном и совместном интеркалировании диселенида гафния атомами меди и хрома

© 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 26 мая 2023 г.

В окончательной редакции 1 июня 2023 г.

Принята к публикации 3 июня 2023 г.

Представлен анализ характера изменения магнитных свойств в системе Cr–Cu–HfSe₂ в результате раздельного и совместного интеркалирования диселенида гафния атомами хрома и меди. Показано, что в трехкомпонентных системах формируется парамагнитное состояние. При рассмотрении температурных зависимостей магнитной восприимчивости соединений Cu_xCr_{0.25}HfSe₂ обнаружена зависимость величины эффективных магнитных моментов, величины и знака парамагнитной температуры Кюри от выбранного температурного интервала. При смещении этого интервала в область более высоких температур происходило монотонное уменьшение величины эффективных магнитных моментов и изменение знака парамагнитной температуры Кюри с отрицательного на положительный. Для описания полученных результатов предлагается использование альтернативных моделей формирования магнитного состояния.

Ключевые слова: диселенид гафния, интеркаляция, магнитная восприимчивость, эффективный магнитный момент.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56153.91

1. Введение

В работах, посвященных исследованиям слоистых дихалькогенидаов переходных металлов (СДПМ) отмечается весьма интересное сочетание различных свойств [1–3]. Привлекает внимание и уникальная возможность в широких пределах модифицировать свойства исходных СДПМ-соединений путем интеркалирования в них различных элементов, создавая тем самым чередование структурных фрагментов двумерного масштаба.

Исследованные ранее температурные и полевые зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости (χ) образцов Cr_xTiSe₂ [4,5], Cr_xTiTe₂ ($x \leq 0.5$) [6,7] и Cr_xVSe₂ [8] показали, что при увеличении содержания хрома величина χ растет, ее температурные зависимости при $T > 100$ К соответствуют парамагнитному состоянию. При более низких температурах в соединении Cr_{0.5}TiSe₂ [5], формируется антиферромагнитное состояние с температурой Нееля $T_N = 38$ К, характеризующееся эффектом спиновой переориентации при сравнительно небольшой напряженности магнитного поля. В системе Cr_xTiTe₂ наряду с формированием спинстекольного состояния с критическими температурами $T_k = 8$ К ($x = 0.2$) и $T_k = 10$ К ($x = 0.25$) при $x = 0.33$ и $x = 0.5$ наблюдались ферромагнитные состояния с температурами Кюри $T_c = 12$ К и $T_c = 78$ К соответственно [6]. В этих соединениях зависимости $M(H)$ при $T = 2$ К проявляли отчетливо выраженный магнитный гистерезис. Петли гистерезиса имели симметричную форму с коэрцитивной силой $H_c = 200$ Ое ($x = 0.33$) и $H_c = 700$ Ое ($x = 0.5$). В системе Cr_xVSe₂ не было

обнаружено дальнего магнитного порядка в отличие от других хромосодержащих систем. Это подчеркивает важную роль, которую играет природа СДПМ при формировании физических свойств интеркалированных соединений.

Концентрационные зависимости эффективных магнитных моментов, полученные линейной экстраполяцией зависимостей $\chi^{-1}(T)$, показали, что в системе Cr_xTiSe₂ эффективный магнитный момент на ион хрома ($\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}$) понижается при внедрении хрома вплоть до состава с $x = 0.25$, а затем растет, оставаясь тем не менее ниже значения, характерного для спинового момента ($S = 3/2$) иона Cr³⁺ ($3.87\mu_B$). Причина такого поведения связывалась с частичной делокализацией $3d$ -электронов хрома и их возможным участием в формировании ковалентной связи с молекулярными орбиталями TiSe₂. Это подтверждалось значительным сжатием кристаллической решетки при внедрении хрома в систему Cr_xTiSe₂ [4]. Температурные зависимости удельного электросопротивления для этих составов имели, как правило, металлический характер и могли быть представлены как сумма электрон-фононного вклада и вклада от рассеяния на примесях.

Диселенид гафния является химическим и структурным аналогом диселенида титана и относится к классу материалов с квазидвумерной структурой, описывающейся в рамках тригональной сингонии (пространственная группа $P3m1$) [9,10]. Элементарная ячейка содержит один слой Se–Hf–Se, в котором атомы металла расположены в октаэдрическом окружении атомов селена. Вследствие увеличения параметров элементарной

ячейки в диселениде гафния, расстояние между слоями больше, чем в TiSe_2 . Вследствие этого взаимодействие между ними должно быть слабее, что делает двумерный характер структуры HfSe_2 более выраженным. Важной особенностью структуры СДПМ-соединений является наличие свободных позиций между слоями матрицы для интеркалируемых атомов с октаэдрическим и тетраэдрическим окружением атомами халькогена. Как следует из имеющихся данных [10], предпочтительность к их заполнению при интеркаляции определяется степенью ковалентности связей в самой матрице и электронным строением внедряемых в дихалькогенид атомов (ионов).

Данные, полученные при исследованиях оптического поглощения и отражения, показали, что между валентной зоной и зоной проводимости HfSe_2 существует энергетическая щель 1.13–1.33 eV [11–13]. Вследствие этого диселенид гафния обладает значительно большим электросопротивлением по сравнению с диселенидом титана и проявляет полупроводниковые свойства, что характерно и для интеркалированных материалов на его основе. Электрические характеристики образцов диселенида гафния, интеркалированных атомами меди, были проведены в постоянных и переменных электрических полях. Они показали, что вследствие возмущения решеточного потенциала при неупорядоченном размещении ионов меди между слоями Se-Hf-Se происходит локализация носителей заряда и возникновение прыжковой проводимости при переносе заряда [14,15].

В данной работе представлены результаты исследования магнитных свойств соединений на основе диселенида гафния, раздельно интеркалированного атомами меди и хрома, а также соединений при совместном интеркаливании, используя серию фаз $\text{Cu}_x\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$.

2. Эксперимент

Поликристаллические образцы, интеркалированные медью (Cu_xHfSe_2 , $x = 0.1; 0.2$), хромом ($\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$) и образцы со смешанным интеркаливанием $\text{Cu}_x\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ ($x = 0.1; 0.2$) были получены стандартным ступенчатым ампульным синтезом из диселенида титана и соответствующих элементов высокой степени чистоты при $T = 800^\circ\text{C}$. Подробности синтеза изложены в ранее опубликованных работах [4–7].

Магнитный момент образцов (M) измерялся с помощью СКВИД-магнитометра (MPMS) в области температур 2–350 К и в магнитном поле $H = 10$ кОе. Измерения температурных зависимостей электрического сопротивления образцов проводилось на постоянном токе стандартным 4-х контактным способом на установке с использованием автономного криостата замкнутого цикла CryoFree204.

3. Результаты

Температурные зависимости магнитной восприимчивости ($\chi = M/H$) для различных систем показаны на

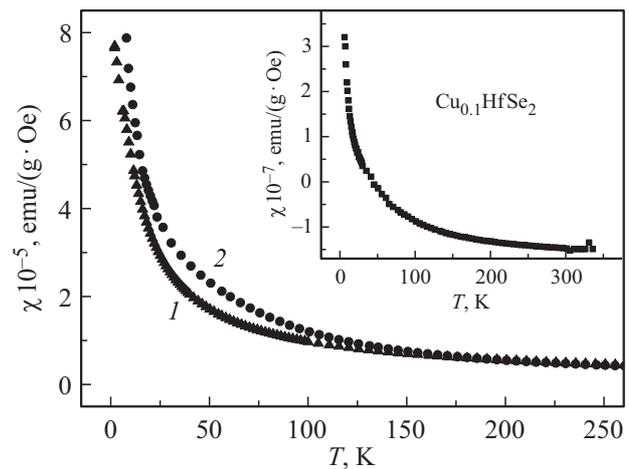


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$ (на вставке), $\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ (1) и $\text{Cu}_{0.1}\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ (2).

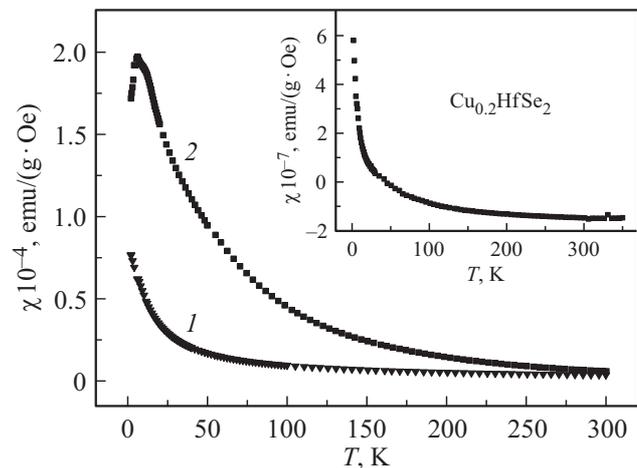


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$ (на вставке), $\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ (1) и $\text{Cu}_{0.2}\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ (2).

рис. 1 и 2. Диселенид гафния по своим магнитным свойствам является диамагнетиком, и при внедрении меди отрицательные значения магнитной восприимчивости сохраняются в области комнатных температур.

Увеличение содержания меди в образцах Cu_xHfSe_2 приводит к увеличению магнитной восприимчивости. При низких температурах преобладает парамагнитная составляющая, которая может быть связана с присутствием в этих соединениях двухвалентных ионов меди, в $3d$ -оболочке которых сохраняется один неспаренный электрон. В приближении локализованных состояний эффективный спиновый магнитный момент такого иона составляет $1.73 \mu_B$.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ имеет монотонный характер и соответствует во всей исследованной температурной области парамагнитному состоянию. По сравнению с образца-

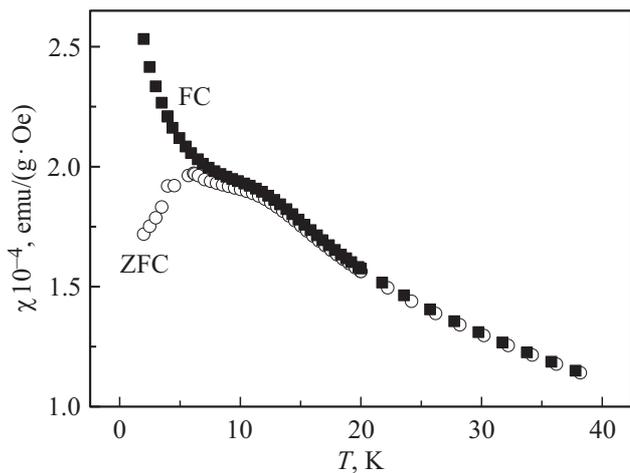


Рис. 3. Низкотемпературный участок температурной зависимости магнитной восприимчивости $\text{Cu}_{0.2}\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$.

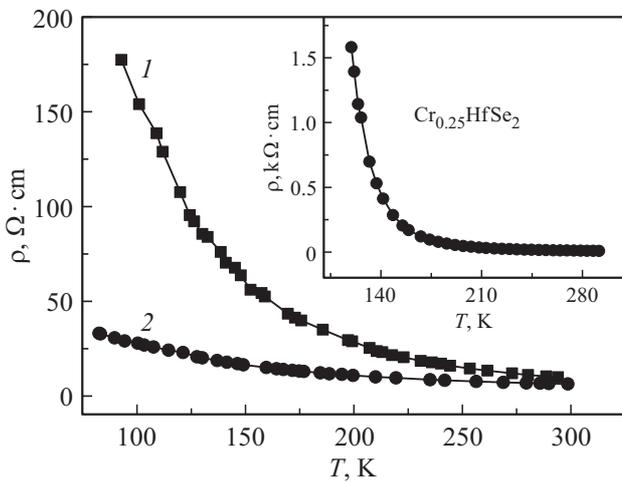


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электросопротивления $\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ (на вставке), $\text{Cu}_{0.1}\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ (1) и $\text{Cu}_{0.2}\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ (2).

ми Cu_xHfSe_2 значения восприимчивости увеличиваются примерно на два порядка величины. Кроме того, в области низких температур зависимость обратной восприимчивости от температуры отклонялась от линейной зависимости, указывая на существование антиферромагнитных взаимодействий, что подтверждается представленными далее расчетами.

Дополнительное введение атомов меди в образцах $\text{Cu}_x\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ приводило к дальнейшему увеличению магнитной восприимчивости, наиболее заметному в области низких и средних температур. При низких температурах в $\text{Cu}_{0.2}\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ при измерениях намагниченности в режимах ZFC и FC наблюдался гистерезис, свидетельствующий о формировании фаз спинового стекла с критической температурой около 7 К (рис. 3).

Помимо отмеченного влияния ионов меди на магнитные свойства соединений со смешанным интеркалиро-

ванием наблюдалось также существенное уменьшение электросопротивления, которое может быть связано с дополнительной ионизацией ионов меди и увеличением концентрации носителей заряда (рис. 4).

Аппроксимация полученных температурных зависимостей магнитной восприимчивости во всех случаях осуществлялась на основе обобщенного уравнения Кюри–Вейсса.

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

где χ_0 — слагаемое, представляющее собой сумму независимых от температуры диамагнитного и парамагнитного (паулиевского) вкладов, C — постоянная Кюри–Вейсса, Θ_p — парамагнитная температура Кюри, величина и знак которой характеризуют величину и природу возможных взаимодействий в подсистеме магнитных моментов.

Зависимости $\chi(T)$ соединений Cu_xHfSe_2 и $\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ в интервалах температур 5–330 К и 100–330 К хорошо описываются уравнением (1). При этом различный выбор температурного интервала аппроксимации практически не оказывает влияния на параметры C и Θ_p , как это показано в таблице. Меньшее значение μ_{eff} , рассчитанное на ион меди в $\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$ может быть связано с меньшей концентрацией двухвалентных ионов меди. Исходя из полученных значений, были произведены оценки возможного количества таких ионов по отношению к фактическому содержанию меди, которые составили около 7% для $\text{Cu}_{0.1}\text{HfSe}_2$ и около 5% для $\text{Cu}_{0.2}\text{HfSe}_2$.

Поскольку магнитная восприимчивость в образцах со смешанным интеркалированием определяется различными вкладами (Cu и Cr), при обработке экспериментальных данных в соответствии с (1) могли быть определены лишь эффективные магнитные моменты, приходящиеся на молекулу соединения (формульную единицу — $\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}$). Результаты расчетов приведены в таблице. В случае невзаимодействующих и локализованных магнитных моментов величина $\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}$ связана с эффективными магнитными моментами различных ионов соотношением

$$(\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.})^2 = 0.25 \cdot (\mu_{\text{eff}}/\text{Cr})^2 + x \cdot (\mu_{\text{eff}}/\text{Cu})^2, \quad (2)$$

где $\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}$ — значение, полученное из эксперимента, x — коэффициент, соответствующий содержанию меди в формульной единице. Расчеты для проверки выполнимости данного соотношения были выполнены при условии, что момент ионов хрома ($\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}$) равен его значению в исходном соединении $\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ (в среднем $3.4 \mu_B$), а для меди ($\mu_{\text{eff}}/\text{Cu}$) в образцах с различным ее содержанием $0.46 \mu_B$ и $0.4 \mu_B$ (см. таблицу).

Проведенные при этих условиях численные оценки правой части выражения (2) показали, что для соединения $\text{Cu}_{0.1}\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ это равенство в пределах погрешности определения μ_{eff} выполняется лишь при учете результатов наиболее высокотемпературного

Значения постоянной Кюри–Вейсса C , парамагнитной температуры Кюри Θ_p , эффективного магнитного момента на формульную единицу $\mu_{\text{eff}}/f.u.$ и на ион меди или хрома $\mu_{\text{eff}}/\text{ion}$, соответственно, при различных интервалах аппроксимации ΔT для образцов в системе Cu–Cr–HfSe₂

Соединение	$\Delta T, K$	$C, K \cdot \text{emu/g} \cdot \text{Oe}$	Θ_p, K	$\mu_{\text{eff}}/f.u., \mu B$	$\mu_{\text{eff}}/\text{ion}, \mu B$
Cu _{0,1} HfSe ₂	5–330	9.4e-6	–15	0.145	0.46
	100–330	8.9e-6	–12	0.14	0.44
Cu _{0,2} HfSe ₂	5–330	1.1e-5	–4	0.175	0.41
	100–330	9.3e-6	–1.4	0.16	0.38
Cr _{0,25} HfSe ₂	10–300	1.02e-3	–12	1.67	3.34
	100–300	1.17e-3	–24	1.81	3.48
Cu _{0,1} Cr _{0,25} HfSe ₂	20–240	1.91e-3	–23	2.33	
	25–300	1.73e-3	–19	2.21	
	2–300	1.25e-3	–11	2.15	
	50–300	1.16e-3	–4.6	1.96	
	70–300	1.07e-3	11	1.74	
	100–300	0.91e-3	22	1.61	
Cu _{0,2} Cr _{0,25} HfSe ₂	15–240	11.2e-3	–38.7	5.7	
	24–240	10.4e-3	–35	5.48	
	25–300	9.13e-3	–28	5.14	
	50–300	6.21e-3	–3	4.23	
	70–300	5.29e-3	7	3.91	
	100–300	4.64e-3	17	3.66	

интервала аппроксимации. При тех же условиях для Cu_{0,2}Cr_{0,25}HfSe₂ сумма слагаемых в правой части оказывается в несколько раз меньше, чем экспериментальное значение $(\mu_{\text{eff}}/f.u.)^2$. Анализ приведенных в таблице данных для фаз с совместным интеркалированием указывает на зависимость значений параметров в (1) от выбора интервала аппроксимации. Как видно, это касается значений C , а, следовательно, μ_{eff} и величины Θ_p . При смещении интервала аппроксимации в область высоких температур происходит монотонное уменьшение постоянной Кюри–Вейсса, а значения Θ_p изменяются от отрицательных до положительных.

Последнее отражает изменение характера взаимодействий в подсистеме магнитных моментов хрома и меди. Это обстоятельство находит свое отражение в температурных зависимостях эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}/f.u.$, которые, в отличие от таковой для Cr_{0,25}HfSe₂, имеют немонотонный характер (рис. 5).

Полученные результаты для совместно интеркалированных фаз трудно объяснимы с позиций локализованных и невзаимодействующих магнитных моментов. Рассмотрение косвенного взаимодействия между локализованными моментами через электроны проводимости

по механизму РККИ, которое носит осциллирующий характер и изменяется в зависимости от расстояния между магнитоактивными ионами, также не может объяснить изменение характера взаимодействий при изменении температуры.

Другой альтернативой для описания магнитных свойств, обсуждаемой в литературе [16–18], является модель магнетизма коллективизированных электронов. Возможно, что в данном случае, учитывая значительное увеличение концентрации носителей заряда при дополнительном внедрении меди, такой подход может иметь место. В рамках этой модели может быть получена температурная зависимость статической магнитной восприимчивости, аналогичная закону Кюри–Вейсса, основанная на представлении о флуктуациях локальной спиновой плотности (ФЛСП). При этом в формировании магнитного состояния важную роль может играть температурная зависимость амплитуды ФЛСП.

4. Заключение

Получены экспериментальные данные о магнитных свойствах диселенида гафния при его раздельном и

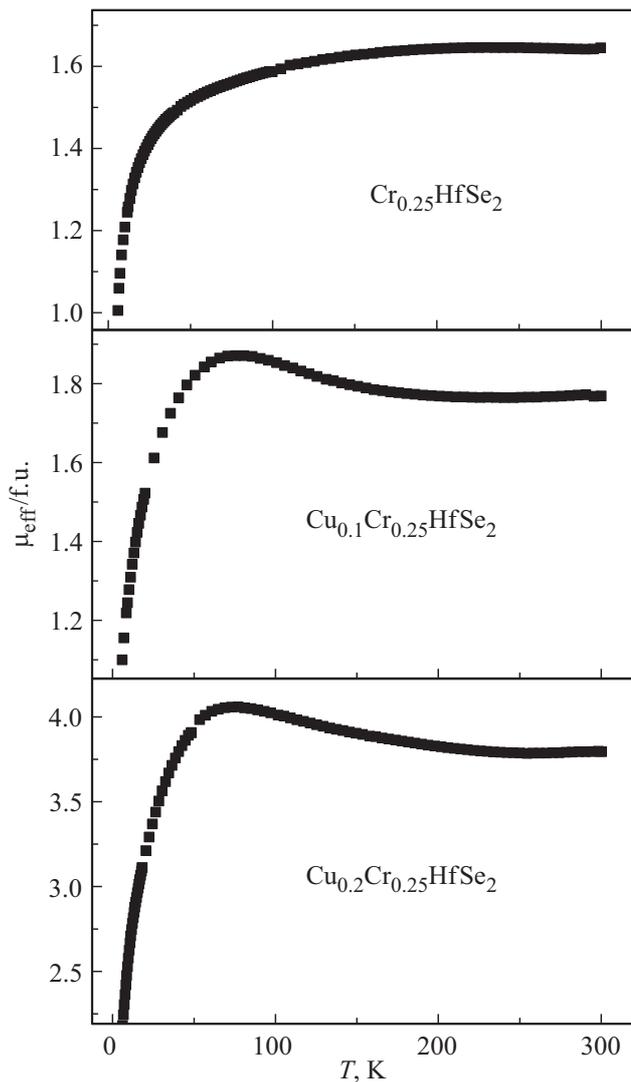


Рис. 5. Температурные зависимости эффективного магнитного момента для $\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ и $\text{Cu}_x\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$.

совместном интеркаливании атомами меди и хрома. Показано, что магнитная восприимчивость образцов Cu_xHfSe_2 хорошо аппроксимируется формулой Кюри–Вейсса с преобладанием при комнатной температуре диамагнитной составляющей. Увеличение парамагнитного вклада при низких температурах связано, по нашему мнению, с присутствием двухвалентных ионов меди. На основе экспериментальных данных произведена оценка относительного содержания таких ионов в каждом из соединений Cu_xHfSe_2 .

В качестве соединения с хромом был выбран образец $\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$, обладающий активационным характером проводимости. Меньшие значения эффективного магнитного момента ионов хрома в этом соединении по сравнению со спиновым значением может быть обусловлено частичной делокализацией $3d$ -электронов хрома, как это наблюдалось во многих СДПМ-соединениях, интеркалированных $3d$ -элементами [5,6,8]. Дополнительное

введение меди в образцы, интеркалированные хромом, приводит к существенному увеличению концентрации носителей заряда при сохранении активационного типа проводимости. Магнитная восприимчивость при этом также значительно увеличивается. Зависимости $\chi(T)$ для $\text{Cu}_x\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ также удовлетворительно описываются формулой Кюри–Вейсса. Для совместно интеркалированных соединений обнаружена явная зависимость определяемых параметров от выбора температурного интервала аппроксимации. При смещении интервала аппроксимации в область более высоких температур такие параметры, как константа C и величина μ_{eff} монотонно уменьшаются. При этом парамагнитная температура Кюри Θ_p наряду с изменением абсолютной величины изменяет знак с отрицательного на положительный, что свидетельствует об изменении характера взаимодействий в магнитной подсистеме. Данный результат подтверждается и немонокотным характером температурных зависимостей эффективного магнитного момента этих соединений.

Вследствие наличия в этих соединениях двух магнитоактивных ионов, из экспериментальных данных эффективный магнитный момент определялся на молекулу соединения (формульную единицу). Попытка представить данную величину в качестве аддитивной суммы локализованных магнитных моментов хрома и меди с учетом полученных для них предварительных данных оказалась неудачной. В наибольшей степени это проявилось для $\text{Cu}_{0.2}\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$, где экспериментальная и расчетная величины отличались в несколько раз. Для объяснения полученных данных предлагается использовать различные модели формирования магнитного состояния.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № FEUZ-2023-0017).

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Wilson, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
- [2] Yu. Tazuke, T. Takeyama. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 827 (1997). <https://doi.org/10.1143/jpsj.66.827>
- [3] W. Choi, N. Choudhary, J. Park, G.H. Han, Y.H. Li, D. Akinwande. *Mater. Today.* **20**, 3, 116 (2017). doi: 10.1016/j.mattod.2016.10.002.
- [4] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, В.И. Максимов, А.В. Королев, А.В. Подлесняк, Н.В. Баранов. *ФТТ* **51**, 5, 885 (2009).
- [5] V.G. Pleschov, N.V. Baranov, A.N. Titov, M.I. Bartashevich, K. Inoue, T. Goto. *J. Alloys Comp.* **320**, 13 (2001). doi: 10.1016/S0925-8388(01)00924-0
- [6] В.Г. Плещев, А.В. Королев, Ю.Ф. Дорофеев. *ФТТ* **46**, 2, 282 (2004).

- [7] N.V. Baranov, V.G. Pleshchev, N.V. Selezneva, E.M. Sherokalova, A.V. Korolev, V.A. Kazantsev, A.V. Proshkin. *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 50, 506002 (2009); doi: 10.1088/0953-8984/21/50/506002.
- [8] Е.М. Шерокалова, Н.В. Селезнева, В.Г. Плещев. *ФТТ* **64**, 4, 437 (2022). doi: 10.21883/FTT.2022.04.52183.256
- [9] R. Gamble. *J. Solid State Chem.* **9**, 358 (1974).
- [10] Handbook of layered materials/ Ed. S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. Marcel Dekker Inc., New York-Basel (2004). P. 509-539.
- [11] N.F. Mott, M. Kaveh. *J. Phys. C* **14**, 22, 005 (1981). doi: 10.1088/0022-3719/14/22/005.
- [12] Ch. Gaiser, Th. Zandt, A. Krapf, R. Serverin, Ch. Janowitz R. Manzke. *Phys. Rev. B* **69**, 075205 (2004). doi.org/10.1103/PhysRevB.69.075205.
- [13] A.H. Reshak, S. Auluck. *Physica B* **363**, 1–4, 25 (2005). doi: 10.1016/j.physb.2005.02.030.
- [14] В.Г. Плещев, Н.В. Баранов, Н.В. Мельникова, Н.В. Селезнева. *ФТТ* **54**, 7, 1271 (2012).
- [15] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. *ФТТ* **54**, 4, 673 (2012).
- [16] T. Moriya, Y. Takahashi. *J. Phys. Colloques* **39**, 8, C6-1466 (1978). doi: 10.1051/jphyscol:19786588
- [17] T. Moriya. *J. Magn. Magn. Mater.* **14**, 1, 18 (1979).
- [18] К.М. Хёрд. *УФН*, **142**, 2, 331 (1984). doi: 10.3367/UFNr.0142.198402e.0331.

Редактор К.В. Емцев