

Магнитное состояние и свойства интеркалированного соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$

© Н.В. Селезнева¹, Н.В. Баранов^{1,2}, В.Г. Плещев¹, Н.В. Мушников², В.И. Максимов²

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 11 мая 2010 г.)

В окончательной редакции 3 июня 2010 г.)

Проведено исследование кристаллической и магнитной структуры, электросопротивления и намагниченности соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ с моноклинной кристаллической структурой, полученного интеркалированием атомов Fe между Se–Ti–Se сандвичами в слоистой структуре TiSe_2 . Согласно данным нейтронографии, соединение $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ обладает наклонной антиферромагнитной структурой при температурах ниже температуры Нееля 135 К, в которой магнитные моменты атомов Fe упорядочены антиферромагнитно внутри слоя и расположены под углом около 74.4° к плоскости слоев. Величина магнитного момента Fe составляет $2.98 \pm 0.05 \mu_B$. Антиферромагнитное упорядочение сопровождается анизотропными спонтанными магнитострикционными деформациями кристаллической решетки, что связывается со спин-орбитальным взаимодействием и влиянием кристаллического поля.

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

1. Введение

Наличие в дихалькогенидах переходных металлов TX_2 слабой ван-дер-ваальсовой (ВВ) связи между трехслойными блоками — сандвичами $X-T-X$, состоящими из двух слоев атомов халькогена (X) и одного слоя атомов переходного металла (T), позволяет внедрять в структуру TX_2 различные атомы, в том числе обладающие магнитным моментом [1,2]. Это дает возможность путем интеркалирования формировать квазидвумерные структуры с чередующимися слоями „магнитных“ и немагнитных ионов, аналогичные искусственно создаваемым магнитным сверхрешеткам. При этом интеркалированные (M) атомы в соединениях $M_x\text{TX}_2$ располагаются, как правило, в октаэдрических позициях в ВВ-щели. При высоких концентрациях M атомов ($x \geq 0.25$) в соединениях $M_x\text{TX}_2$ могут наблюдаться различного типа упорядочения внедренных атомов и вакансий в ВВ-щелях и образование сверхструктур [1,2]. Среди интеркалированных соединений типа $M_x\text{TX}_2$ большое число работ посвящено изучению влияния интеркаляции на свойства дихалькогенидов титана TiX_2 [2,3]. Установлено, что внедрение атомов $3d$ -переходных элементов приводит к гибридизации их $3d$ -состояний с зонными состояниями TiX_2 матрицы [2,4]. Степень участия $3d$ -состояний в формировании новых молекулярных орбиталей зависит от сорта атома внедрения и от типа соединения-матрицы. В соединениях $M_x\text{TiX}_2$ образование таких гибридизированных состояний сопровождается деформацией кристаллической решетки, изменением электропроводности и величины эффективного магнитного момента [2,3].

В ранее выполненных работах показано, что путем интеркаляции дихалькогенидов титана атомами $3d$ -металлов можно получить разнообразные магнитные состояния как с фрустрированными связями, так и с дальним магнитным порядком [5–9]. Состояния типа спинового или кластерного стекла, как правило, наблюдаются при небольших концентрациях внедренных атомов ($x < 0.25$), а дальний ферромагнитный (Φ) или антиферромагнитный ($A\Phi$) порядок в подсистеме внедренных атомов реализуется в высокоинтеркалированных соединениях ($x > 0.25$). Так, $A\Phi$ -упорядочение обнаружено в соединениях Fe_xTiSe_2 [8] и Cr_xTiSe_2 [7], в то время как Fe_xTiSe_2 [8] и Cr_xTiTe_2 [9] проявляют поведение, характерное для ферромагнетиков. В качестве основных механизмов, ответственных за магнитное упорядочение в интеркалированных соединениях $M_x\text{TiX}_2$, рассматривают косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости и сверхобменное взаимодействие [10]. Согласно данным магнитных измерений, во многих соединениях $M_x\text{TX}_2$ интеркалированные атомы $3d$ -металлов обладают меньшей величиной эффективного магнитного момента [5–9] по сравнению с ожидаемым спиновым значением $\mu_{\text{eff}} = g\mu_B[S(S+1)]^{1/2}$ при $g = 2$, что связывается с гибридизацией $3d$ -состояний M атомов с d -электронными состояниями T металла и p -состояниями халькогена.

Несмотря на активное изучение интеркалированных соединений рассматриваемого типа, проблема магнитного упорядочения в них остается нерешенной, в частности, из-за недостатка экспериментальных данных об особенностях магнитной структуры, величинах магнитных

моментов, магнитокристаллической анизотропии и обменных взаимодействий. В литературе существует лишь ограниченное число работ, посвященных исследованию характера упорядочения магнитных моментов внедренных атомов в соединениях типа $M_x\text{TX}_2$ с помощью дифракции нейтронов [6, 11–15]. Было, в частности, показано, что в некоторых соединениях, интеркалированных хромом, реализуются достаточно сложные магнитные структуры, модулированные, как в $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ [11], или геликоидальные, как в $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ [12]. Нейтронографические исследования кристаллической и магнитной структур соединений Fe_xTiSe_2 с концентрацией интеркаланта $x = 0.25, 0.48$, выполненные более 20 лет назад, показали, что эти соединения обладают простой коллинеарной антиферромагнитной структурой ниже температур Нееля 75 и 130 К соответственно [6]. Согласно модели, предложенной в работе [6], магнитные моменты Fe в соединении $\text{Fe}_{0.48}\text{TiSe}_2$ ориентированы строго перпендикулярно слоям, величина магнитного момента на ионах железа составляет от 3.05 до 3.38 μ_B , а магнитная ячейка удвоена по осям c и a . Магнитные моменты атомов Fe, находящихся в одном слое, но расположенных в соседних цепочках вдоль оси b , имеют противоположную ориентацию. Авторами настоящей работы были рассмотрены две модели антиферромагнитной структуры, в одной из которых принималось, что на атомах титана магнитный момент отсутствует, а в другой предполагалось наличие индуцированного магнитного момента на атомах Ti до 0.31 μ_B . Фактор сходимости между экспериментально наблюдаемой дифракционной картиной и рассчитанной авторами в рамках таких предположений составлял от 20 до 34% [6], что вряд ли можно признать удовлетворительным.

В настоящей работе нами проведены комплексные исследования интеркалированного соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$, включающие в себя нейтронографические исследования атомной и магнитной структуры с применением нового поколения экспериментальной техники, детальные рентгеноструктурные исследования при различных температурах, а также измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости и электрического сопротивления.

2. Эксперимент

Образцы интеркалированного соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ синтезировались обычным методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Приготовление образцов включало две стадии: на первой синтезировалось соединение (TiSe_2), которое служило матрицей для приготовления интеркалированных соединений, на второй — осуществлялось внедрение железа. В качестве исходных материалов служили иодидный титан, селен марки осч и железо чистотой 99.98%. Температура, при которой осуществлялась первая стадия синтеза, составляла 1100 К. На второй стадии синтез проводился при

меньшей температуре (около 1000 К) с целью уменьшить возможное замещение атомами интеркалируемого 3d-металла атомов титана. Синтез образцов 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 $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Нейтронографические исследования соединения $\text{Fe}_{0.50}\text{TiSe}_2$ проводились в Берлинском центре нейтронного рассеяния (BENSC, Helmholtz Zentrum Berlin) на дифрактометре E2. Нейтронограммы были получены в угловом интервале $2\Theta = 4\text{--}85^\circ$ при температурах от 2 до 300 К на длине волны нейтронов $\lambda = 1.215 \text{ \AA}$. Уточнение кристаллической и магнитной структур осуществлялось методом Ритвелда с использованием программы FULLPROF [16].

Измерения электросопротивления образцов проводились стандартным четырехконтактным методом на поликристаллических образцах в интервале температур 4–300 К. Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности образцов осуществлялись с помощью СКВИД-магнетометра фирмы Quantum Design в температурном интервале 2–350 К и диапазоне полей до 50 кОе. Измерения намагниченности в области высоких полей проводились в импульсных полях напряженностью до 350 кОе индукционным методом.

3. Результаты и их обсуждение

Рентгенографическая аттестация полученных образцов показала отсутствие в них посторонних фаз, что было подтверждено и в нейтронографическом эксперименте. В отличие от исходного соединения-матрицы TiSe_2 , имеющего гексагональную структуру типа CdI_2 (пространственная группа $P\bar{3}m1$), кристаллическая структура интеркалированного соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ в интервале температур от 135 К до комнатной достаточно хорошо (с фактором сходимости $R < 3\%$) описывается в моноклинной сингонии (пространственная группа $I12/m1$) с параметрами $a = a_0\sqrt{3}$, $b = a_0$, $c = 2c_0$, где a_0 и c_0 — параметры исходной гексагональной ячейки. На рис. 1, a в качестве примера представлена нейтронограмма порошкового образца $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$, измеренная при температуре 190 К, т.е. в парамагнитном состоянии. В такой структуре атомы железа образуют одномерные цепочки, расстояние между которыми равно $a_0\sqrt{3}$, а межатомное расстояние внутри каждой цепочки — a_0 . Полученные нами при комнатной температуре параметры кристаллической структуры $a = 6.2737(1) \text{ \AA}$, $b = 3.5947(8) \text{ \AA}$, $c = 11.9531(4) \text{ \AA}$, $\beta = 89.659(7)^\circ$ хорошо согласуются с опубликованными ранее [6].

Как следует из рис. 1, b , на нейтронограмме, полученной для $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ при температуре 2.5 К, наблюдается целый ряд дополнительных рефлексов, которые могут иметь магнитную природу. Измерения, выполненные

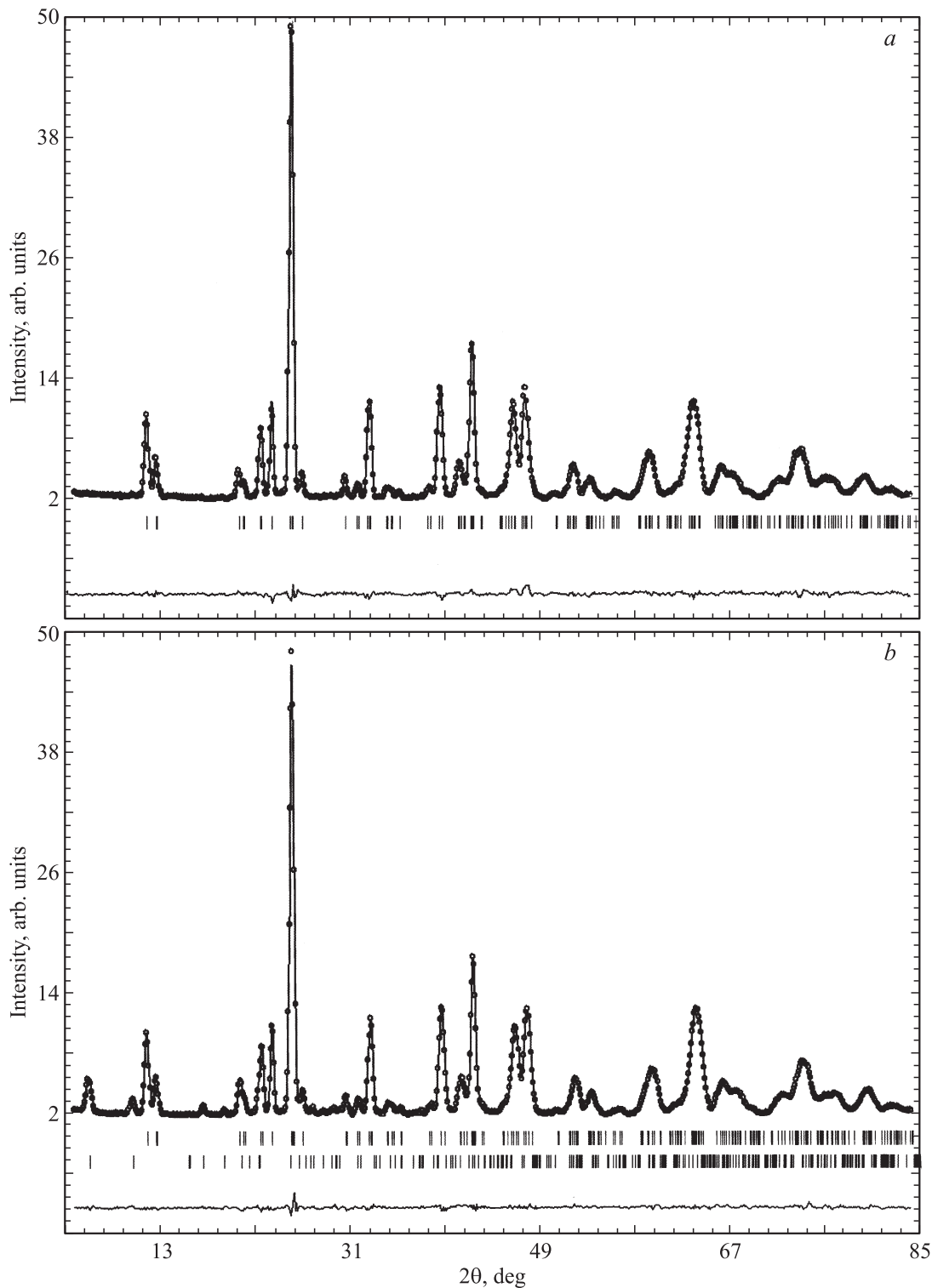


Рис. 1. Нейтронограммы порошкового образца $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$, полученные при $T = 190$ (a) и 2.5 К (b). Точки — экспериментальные значения интенсивности, линия — расчет. Внизу показана разностная кривая. Вертикальные штрихи под нейтронограммой (верхние и нижние) соответствуют угловому положению ядерных и магнитных рефлексов соответственно.

при промежуточных температурах, показали, что дополнительные рефлексы появляются при охлаждении образца ниже 135 К (рис. 2). На температурной зависимости магнитной восприимчивости образца $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ наблю-

дается максимум при температуре 135 К (рис. 3, a), который указывает на фазовый переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние при охлаждении. В окрестности этой температуры было также обнару-

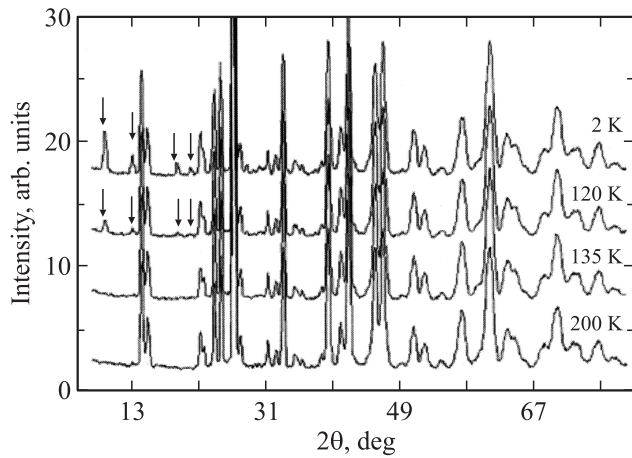


Рис. 2. Нейтронограммы порошкового образца $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$, измеренные при различных температурах выше и ниже $T_N = 135$ К. Стрелками отмечены дополнительные рефлексы.

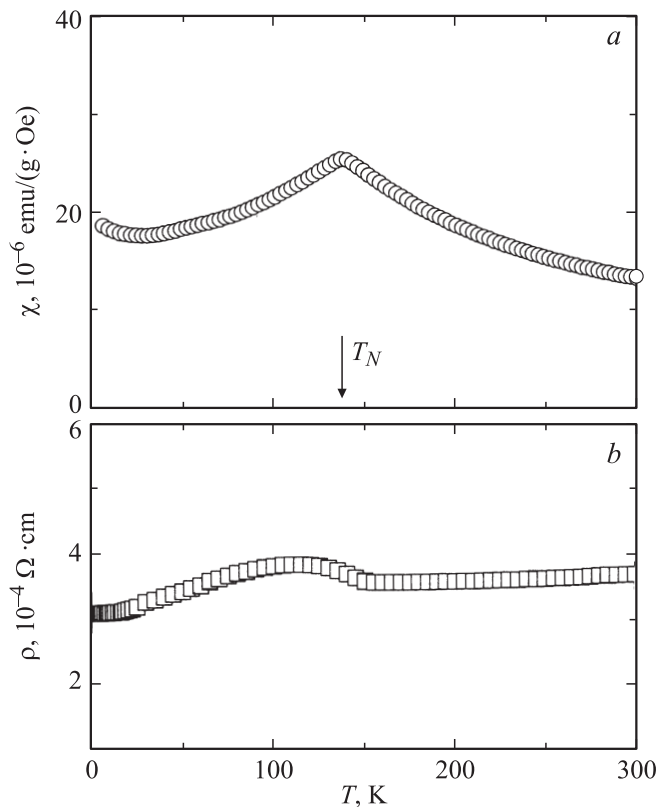


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (a) и электросопротивления (b) соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$.

жено аномальное поведение электрического сопротивления. Как показано на рис. 3, b, при охлаждении образца ниже комнатной температуры происходит снижение электросопротивления, что свидетельствует о металлическом типе проводимости этого соединения, однако в окрестности 135 К уменьшение сопротивления сменяется его ростом. При дальнейшем снижении температуры сопротивление вновь убывает, демонстрируя металличе-

ское поведение. Следует отметить, что увеличение электросопротивления при возникновении антиферромагнитного дальнего порядка является довольно частым явлением в металлических антиферромагнетиках и обычно связывается с возникновением энергетической щели в электронном спектре [17]. В исходном соединении TiSe_2 , которое является парамагнетиком Паули, температурная зависимость электросопротивления также имеет немонотонный вид с максимумом в окрестности 165 К в результате перехода в состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП) и образования сверхструктуры ниже критической температуры $T_{\text{crit}} \sim 200$ К. Как установлено для целого ряда систем $M_x\text{TiSe}_2$ [18], интеркаляция небольших количеств M атомов ($x < 0.2$) приводит к подавлению перехода в ВЗП состояние, однако с с увеличением x в некоторых соединениях $M_x\text{TiSe}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Cr}$) обнаружено аномальное поведение электросопротивления в интервале температур 120–250 К. Учитывая, что магнитные превращения в этих соединениях наблюдаются при более низких температурах (ниже 50 К), появление аномалий на зависимостях $\rho(T)$ при существенно больших температурах послужило основанием для предположения о возвращении ВЗП-состояния и образовании сверхструктур в высокоинтеркалированных соединениях [18]. Для ответа на вопрос, не связана ли наблюдаемая в соединении $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ аномалия электросопротивления со структурными изменениями в той же области температур, при которых происходит магнитное превращение, нами дополнительно были проведены рентгеноструктурные исследования этого соединения. На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы, полученные на дифрактометре Bruker D8 Advance при разных температурах выше и ниже температуры 135 К. Как видно, понижение температуры образца ниже 135 К не привело к появлению сверхструктурных рефлексов, которые могли бы указывать на наличие структурного фазового перехода. Эти результаты означают, что дополнительные рефлексы, обнаруженные при нейтронографическом эксперименте, имеют магнитную природу и свидетельствуют о возникновении дальнего магнитного порядка при $T < T_N = 135$ К. Следовательно, можно заключить, что причиной аномального изменения электросопротивления в окрестности этой температуры (рис. 3, b) также является возникновение антиферромагнетизма при охлаждении.

Анализ нейтронограмм, полученных ниже температуры Нееля, показал, что они могут быть достаточно хорошо (с фактором сходимости R_m , не превышающим 7%) описаны в предположении о возникновении в этом соединении наклонной антиферромагнитной структуры. Степень согласия расчетной и экспериментальной дифрактограмм можно видеть на рис. 1, b, где представлены результаты измерений и расчета для образца $\text{Fe}_{0.50}\text{TiSe}_2$ при температуре 2.5 К. Из анализа нейтронограммы с $R_m = 6.53\%$ были получены следующие значения проекций магнитных моментов Fe при $T = 2.5$ К: $\mu_a = (0.79 \pm 0.07)\mu_B$; $\mu_b = 0$; $\mu_c = (2.87 \pm 0.05)\mu_B$. Рас-

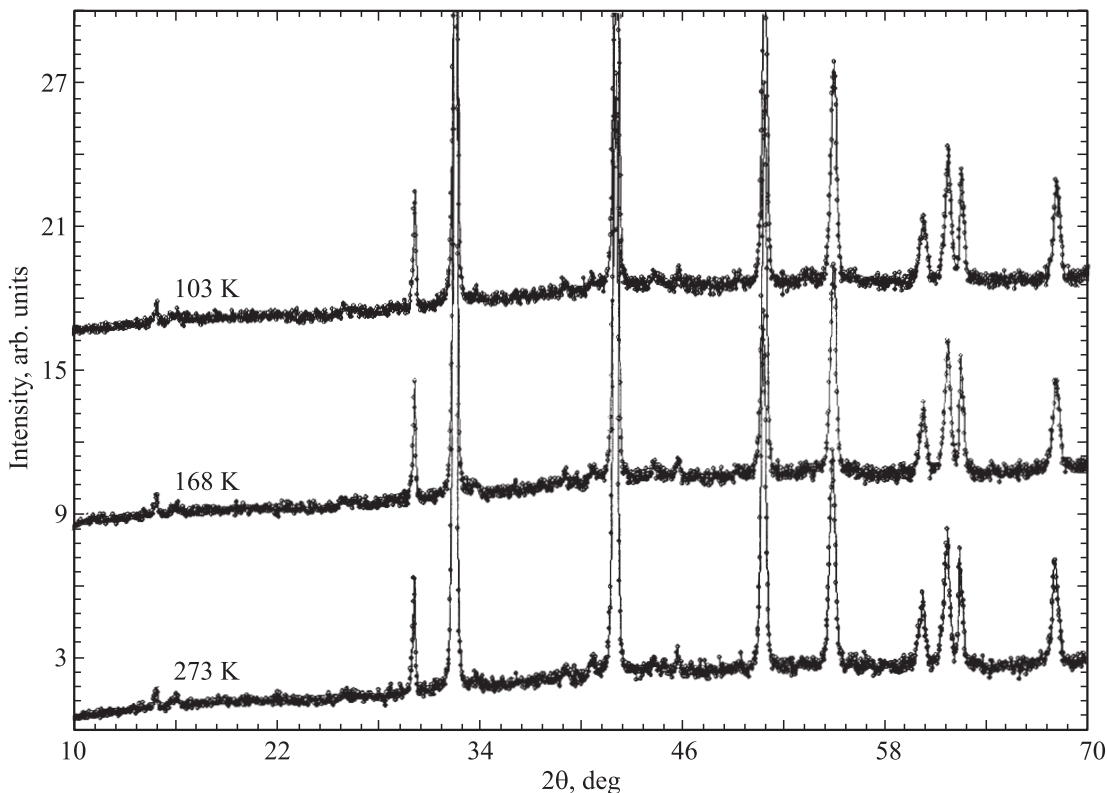


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы, полученные на образце $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ при разных температурах выше и ниже температуры 135 К.

положение магнитных моментов показано на рис. 5. Магнитные моменты атомов Fe располагаются в ac -плоскости, но в отличие от модели, предложенной в работе [6], они ориентированы не строго перпендикулярно плоскости слоев, а расположены под углом $\phi \approx 74.4^\circ$. Полученное нами значение магнитного момента атома железа составляет $2.98 \pm 0.05 \mu_B$, что ниже спинового значения $4 \mu_B$ при $g = 2$, которое можно ожидать для иона Fe^{2+} , исходя из модели локализованных моментов. Заниженное значение μ_{Fe} , по-видимому, является следствием участия $3d$ -электронов внедренных атомов железа в образовании ковалентно-подобных связей и гибридизации с $3d$ -состояниями Ti и $4p$ -состояниями селена. Следует отметить, что выполненный нами расчет величины эффективного магнитного момента из данных измерений парамагнитной восприимчивости при $T > 150 \text{ K}$ (рис. 3) дал величину $\mu_{\text{eff}} = 3.7 \mu_B$, которая также заметно ниже значения $4.89 \mu_B$ для иона Fe^{2+} при $g = 2$. Расчет производился с использованием выражения $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta_p)$, где не зависящее от температуры первое слагаемое χ_0 представляет собой сумму парамагнитного вклада коллективизированных электронов и диамагнитного вклада от ионного остова.

Принимая во внимание эксперименты по рентгеновскому магнитному круговому дихроизму на интеркалированном дисульфиде титана Fe_xTiS_2 [19], можно пред-

положить, что полный магнитный момент ионов Fe^{2+} в Fe_xTiSe_2 содержит также орбитальную составляющую. Как показано в работе [19], величина орбитального вклада в полный магнитный момент иона Fe^{2+} в соединениях на основе дисульфида титана Fe_xTiS_2 составляет около 20% при $x = 0.1$ и уменьшается до $\sim 11\%$ с ростом концентрации до $x = 0.33$ вследствие коллективизации $3d$ -состояний. Согласно модели магнитной структуры,

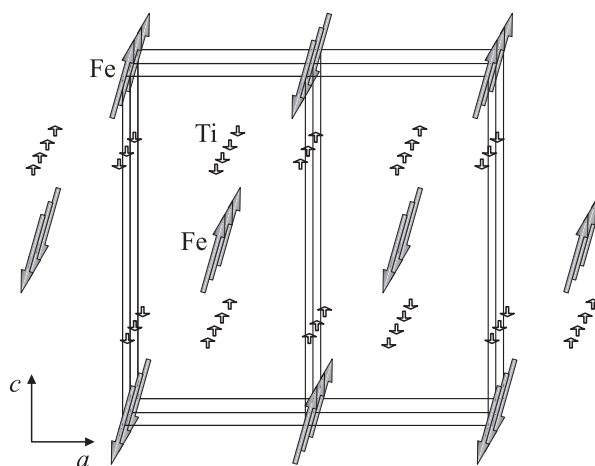


Рис. 5. Схема расположения магнитных моментов железа и титана в соединении $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$. Атомы селена не показаны.

которая дает дифракционную картину, в наибольшей степени соответствующую экспериментально наблюдаемой дифрактограмме для соединения $\text{Fe}_{0.50}\text{TiSe}_2$, атомы титана также должны обладать магнитным моментом $\sim 0.4 \pm 0.3 \mu_B$, направленным перпендикулярно базисной плоскости. Это значение согласуется с оценкой, сделанной в работе [6]. Магнитный момент на атомах титана, по-видимому, носит индуцированный характер и вызван влиянием внедренных атомов железа. Наклонная антиферромагнитная структура наблюдалась и в соединении $\text{Fe}_{0.50}\text{VS}_2(\text{FeV}_2\text{S}_4)$ [13], кристаллическая структура которого также является моноклинной и описывается пространственной группой $I2/m$. Тот факт, что магнитные моменты Fe в соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ и $\text{Fe}_{0.5}\text{VS}_2$ отклонены от оси c , по-видимому, является следствием конкуренции влияния кристаллического поля искаженного октаэдра, образованного ближайшими атомами халькогена, обменных взаимодействий между $3d$ -электронами ионов Fe^{2+} , находящихся в одном слое и в соседних слоях, а также диполь-дипольного взаимодействия. Искажения октаэдра, внутри которого находится ион Fe^{2+} , вызваны моноклинными искажениями кристаллической структуры. Моноклинность структуры соединений типа $\text{Fe}_{0.5}\text{TX}_2$ является в свою очередь следствием упорядочения внедренных атомов Fe и вакансий в слое между $X-T-X$ -сандвичами, в результате чего, как уже отмечалось выше, формируются цепочки из атомов Fe, ориентированные вдоль оси b . Предположение о том, что наклонная магнитная структура в $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ и $\text{Fe}_{0.5}\text{VS}_2$ является следствием влияния кристаллического поля искаженного (скошенного) октаэдра, подтверждается данными о магнитной структуре антиферромагнитного соединения $\text{Fe}_{0.33}\text{NbS}_2$ [14], которое обладает ортогональной кристаллической структурой (пространственная группа $P6_322$). В соединении $\text{Fe}_{0.33}\text{NbS}_2$, в котором моноклинные искажения структуры отсутствуют, магнитные моменты Fe, как следует из нейтронографических исследований [14], ориентированы строго параллельно или антипараллельно оси c в отличие от соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ и $\text{Fe}_{0.5}\text{VS}_2$ с моноклинной кристаллической структурой. Отметим, что существование магнитной структуры с отклоненными от оси c магнитными моментами Ni было выявлено в антиферромагнитном соединении $\text{Ni}_{0.5}\text{CrS}_2$ (NiCr_2S_4) [15], кристаллическая структура которого также является моноклинной и описывается пространственной группой $I2/m$.

Из нейтронографических измерений, проведенных на $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ при различных температурах, нами были рассчитаны параметры кристаллической решетки и получены их температурные зависимости. Как видно из рис. 6, при охлаждении образца до $T_N \sim 135$ К наблюдается уменьшение параметров решетки и соответствующее уменьшение объема элементарной ячейки. Однако ниже температуры Нееля наблюдается явное отклонение зависимостей $a(T)$, $b(T)$ и $c(T)$ от поведения параметров решетки гипотетического парамагнитного соединения, рассчитанного по теории Грюнайзена–Дебая при зна-

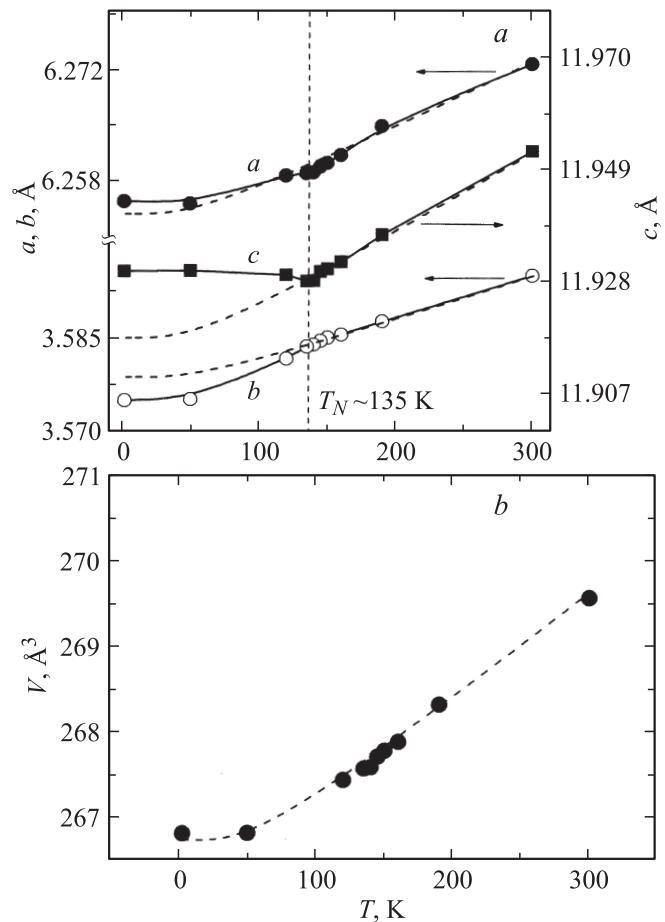


Рис. 6. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки (a) и объема элементарной ячейки (b) соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$. Штриховые линии — фоннный вклад по модели Грюнайзена–Дебая.

чении температуры Дебая $\Theta_D = 270$ К [20]. Видно, что деформации решетки вдоль разных направлений при $T < T_N$ носят различный характер. Параметр c не только не уменьшается с понижением температуры ниже T_N , но даже демонстрирует небольшой рост. Обратная ситуация наблюдается вдоль оси b (рис. 6, a). Существование магнитострикционных деформаций в соединении $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ отмечалось также в работе [21]. Как следует из рис. 6, b, температурное изменение объема $V(T)$ в отличие от параметров решетки хорошо согласуется с рассчитанной по теории Дебая зависимостью. Это указывает на сугубо анизотропный характер спонтанных магнитострикционных деформаций. Возникновение анизотропных деформаций при $T < T_N$ может быть объяснено в рамках одноионной модели наличием спин-орбитального взаимодействия и влиянием кристаллического поля.

Для получения дополнительной информации о магнитном состоянии соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ нами были проведены измерения намагниченности в квазистатических и импульсных магнитных полях при различных температурах. В квазистатических полях до 9 Т полевые

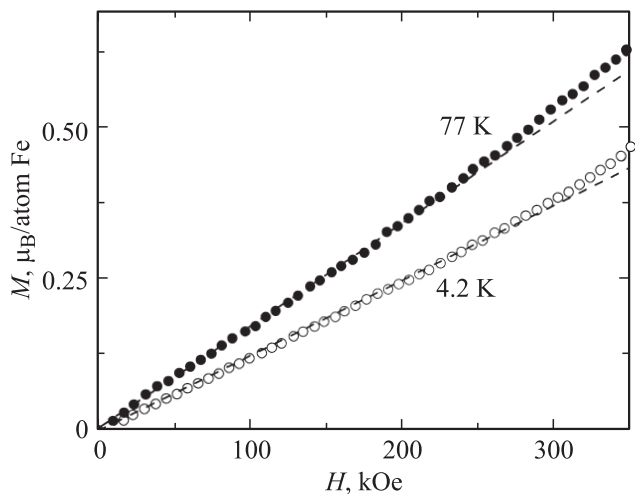


Рис. 7. Кривые намагничивания соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$, измеренные в импульсных магнитных полях при различных температурах ниже $T_N = 135$ К.

зависимости намагниченности, измеренные при $T < T_N$, носили линейный характер без видимого гистерезиса. Однако при использовании высоких импульсных полей на зависимостях $M(H)$ было выявлено отклонение от линейности (рис. 7), что может указывать на начало фазового перехода типа спин-флоп к ферромагнитному расположению магнитных моментов. Как можно видеть из рис. 7, на котором представлены кривые намагничивания в полях с индукцией до 35 Т, при температуре 4.2 К критическое поле H_{crit} , при котором начинается отклонение зависимости $M(H)$, составляет около 30 Т, при увеличении температуры до 77 К начало перехода сдвигается в сторону меньших полей ($H_{\text{crit}} \sim 26$ Т). Ситуация, наблюдаемая в $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ под действием поля, кардинально отличается от поведения антиферромагнетика $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$. Измерения намагниченности соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ показали [7], что АФ–Ф-переход первого рода происходит в этом соединении в относительно слабых магнитных полях ($H_{\text{crit}} \sim 1$ Т). Учитывая данные, полученные в настоящей работе, такое различие можно связать с особенностями антиферромагнитной структуры этих соединений. Поскольку в соединении $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ магнитные моменты атомов железа связаны между собой антиферромагнитно внутри слоя благодаря сильному внутрислоевому обменному взаимодействию, для разрушения такой структуры требуется достаточно большое поле. В соединении $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ магнитные моменты хрома упорядочены внутри слоя параллельно друг другу, между слоями Cr действует антиферромагнитное взаимодействие, которое значительно слабее внутрислоевого обмена, так как соседние слои Cr разделены Se–Ti–Se-сэндвичами. Поэтому в $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ приложение небольшого поля вызывает переход к ферромагнитному расположению магнитных моментов хрома в соседних слоях. Таким образом, результаты измерения намагниченности соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ в сильных магнитных можно

рассматривать как подтверждение нейтронографических данных, указывающих на существование внутрислоевого антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов интеркалированных атомов Fe.

4. Заключение

Интеркалирование атомов Fe в диселенид титана оказывает влияние на его кристаллическую структуру, электрические свойства и приводит к формированию наклонной антиферромагнитной структуры при температурах ниже $T_N = 135$ К, в которой магнитные моменты Fe располагаются под углом 74.4° к плоскости слоев. Учитывая данные о магнитных структурах, наблюдающихся в других интеркалированных дихалькогенидах переходных металлов, возникновение наклонной магнитной структуры в подсистеме интеркалированных атомов Fe в соединении $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ может быть результатом конкуренции эффектов кристаллического поля, диполь-дипольного взаимодействия, обменных взаимодействий внутри слоя и между слоями. Определяющую роль в ориентации магнитных моментов Fe в $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ под большим углом ($\sim 74.4^\circ$) к плоскости слоев, по-видимому, играют спин-орбитальное взаимодействие и кристаллическое поле искаженного октаэдра, внутри которого располагается ион Fe^{2+} . Искажение октаэдра обусловлено в свою очередь моноклинными искажениями кристаллической решетки вследствие образования цепочек интеркалированных атомов Fe в слое между Se–Ti–Se-сэндвичами. В пользу такого механизма свидетельствует, в частности, то обстоятельство, что в соединениях типа Fe_xTX_2 , обладающих ортогональной структурой, в которых моноклинные искажения отсутствуют, магнитные моменты Fe располагаются строго перпендикулярно плоскости слоев [14]. Кроме того, как показано нейтронографическими исследованиями, в магнитоупорядоченных соединениях Mn_xTS_2 ($x = 0.25; 0.33$; $T = \text{Nb, Ta}$) [14], в которых кристаллическое поле в первом приближении не оказывает влияния на ориентацию $3d$ -орбиталей ионов Mn^{2+} вследствие сферической симметрии $3d$ -оболочки, магнитные моменты Mn располагаются параллельно плоскости. Спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие $3d$ -орбиталей иона Fe^{2+} с кристаллическим полем являются также причиной появления анизотропных магнитоstrictionных деформаций кристаллической решетки в соединении $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ при охлаждении ниже температуры Нееля. По данным нейтронографии интеркалированные атомы Fe в $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ обладают заниженным значением магнитного момента ($\mu_{\text{Fe}} \approx 3.0 \mu_B$) по сравнению со спиновым значением по модели локализованных моментов. Это обстоятельство, как и в других системах M_xTiX_2 [2–4,7,9], по-видимому, является следствием участия $3d$ -электронов внедренных атомов железа в образовании ковалентно-подобных связей и гибридизации с $3d$ -состояниями Ti и $4p$ -состояниями Se. Аномальное

поведение температурной зависимости электрического сопротивления соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ в окрестности температуры Нееля $T_N = 135$ К свидетельствует о сильном взаимодействии магнитных моментов Fe с электронами проводимости.

Список литературы

- [1] A.D. Yoffe. *Solid State Ionics* **9**, **10**, 59 (1983).
- [2] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **38**, 565 (1989).
- [3] Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, В.И. Максимов, Н.В. Селезнева, Е.М. Шерокалова. *Нанотехника* **3**, 15 (2008).
- [4] A.N. Titov, A.V. Kuranov, V.G. Pleschev, Yu.M. Yarmoshenko, M.V. Yablonskikh, A.V. Postnikov, S. Plogmann, M. Neumann, A.V. Ezhov, E.Z. Kurmaev. *Phys. Rev. B* **63**, 035 106 (2001).
- [5] D.R. Huntley, M.J. Sienko, K. Hiebl. *J. Solid State Chem.* **52**, 233 (1984).
- [6] G. Calvarin, J.R. Galvarin, M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. *Rev. Phys. Appl.* **22**, 1131 (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] A. Marais, G. Villers, R. Vautier. *IEEE Trans. Magn.* **MAG-17**, 2715 (1981).
- [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**, 506 602 (2009).
- [10] Y. Tazuke, T. Miyashita, H. Nakano, R. Sasaki. *Phys. Status Solidi C* **3**, 2787 (2006).
- [11] N.V. Baranov, A.N. Titov, V.I. Maksimov, N.V. Toporova, A. Daoud-Aladine, A. Poslesnyak. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 5255 (2005).
- [12] T. Miyadai, K. Kikuchi, H. Kondo, S. Sakka, M. Arai, Y. Ishikawa. *J. Phys. Soc. Jap.* **52**, 1394 (1983).
- [13] A.P. Powel, C. Ritter, P. Vaqueiro. *J. Solidi State Chem.* **144**, 372 (1999).
- [14] B. van Laar, Y.M. Rietveld. *J. Sol. State Chem.* **3**, 154 (1971).
- [15] A.V. Powell, D.C. Colgan, C. Ritter. *J. Sol. State Chem.* **134**, 110 (1997).
- [16] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [17] С.В. Вонсовский. *Магнетизм. Наука, М.* (1971). С. 512.
- [18] N.V. Baranov, V.I. Maksimov, J. Mesot, V.G. Pleschev, A. Podlesnyak, V. Pomjakushin, N.V. Selezneva. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 06 005 (2007).
- [19] T. Yamasaki, S. Imada, A. Sekiyama, S. Suga, T. Matsushita, T. Muro, Y. Satoh, H. Negishi. *Surf. Rev. Lett.* **9**, 961 (2002).
- [20] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, В.И. Максимов, А.В. Королев, А.В. Подлесняк, Н.В. Баранов. *ФТГ* **51**, 885 (2009).
- [21] M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. *J. Sol. State Chem.* **69**, 280 (1987).