

Особенности структуры, магнитные свойства и теплоемкость интеркалированных соединений Cr_xTiSe_2

© В.Г. Плещев*, Н.В. Селезнева*, В.И. Максимов**, А.В. Королев**,
А.В. Подлесняк***, Н.В. Баранов*,**

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

** Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

*** Hahn-Meitner-Institut,
Berlin, Germany

E-mail: Valery.Pleschov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 1 июля 2008 г.)

Экспериментально исследованы структурные характеристики, магнитные свойства и теплоемкость интеркалированных соединений со слоистой структурой Cr_xTiSe_2 при $0 \leq x \leq 0.5$. Показано, что при высоких концентрациях хрома ($x > 0.25$) на магнитные свойства соединений существенное влияние оказывают степень упорядочения и характер распределения внедренных атомов. В зависимости от скорости охлаждения образцов на одном и том же составе ($x = 0.5$) может быть получено антиферромагнитное состояние или состояние типа кластерного стекла. С помощью измерений теплоемкости выявлено немонотонное изменение жидкости решетки с ростом концентрации интеркалированных атомов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-32772) и Научной программы Минобрнауки РФ (РНП. 2.1.1.6945).

PACS: 61.66.Fn, 65.40.Ba, 75.10.Nr

1. Введение

Системы с пониженной размерностью в последние годы привлекают все возрастающее внимание исследователей, так как многие гранулированные материалы, пленки, искусственные многослойные структуры и другие квазидвумерные объекты обладают уникальными характеристиками с точки зрения их возможного практического применения. К подобным системам могут быть отнесены и дихалькогениды титана TiX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), имеющие квазидвумерный характер кристаллической структуры. Это является следствием различий в природе химической связи внутри трехслойных блоков $X\text{—Ti—X}$ (ковалентная связь) и между ними (ван-дер-ваальсова связь). Благодаря слабой связи между блоками $X\text{—Ti—X}$ оказывается возможным внедрять между ними атомы других элементов или даже целые молекулы, тем самым создавая в пределах одного кристалла чередующиеся слои атомов с разными характеристиками [1–5]. Как показали ранее проведенные исследования, физические свойства соединений, получаемых путем интеркалирования, существенно отличаются от свойств исходных соединений TiX_2 . Так, например, интеркаляция дихалькогенидов титана TiX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Ti}$) атомами $3d$ -металлов позволяет формировать структуры с чередующимися слоями „магнитных“ и немагнитных ионов в кристаллической решетке. Это открывает новые возможности для получения материалов с заданными свойствами. Увеличение концентрации интеркалированных M -атомов в соединениях $M_x\text{TiSe}_2$ может приводить к изменению магнитного состояния от парамагнетизма Паули в исходных соединениях ($x = 0$) к состояниям

типа спинового и кластерного стекла при небольшой концентрации ($x \leq 0.25$) и к ферромагнитному или антиферромагнитному порядку при $x > 0.25$ [6–10]. При этом представляется уникальная возможность, изменяя сорт и концентрацию атомов интеркаланта, изменять соотношение межслойных и внутрислойных обменных взаимодействий и получать, таким образом, магнитные упорядочения различного типа.

Несмотря на значительное число экспериментальных данных по системам $M_x\text{TiSe}_2$, существуют количественные, а в ряде случаев и качественные различия в физических свойствах и характеристиках соединений одинакового состава, сообщаемых разными авторами. Это касается, в частности, особенностей магнитного состояния, температур магнитных превращений, величин электропроводности и других физических характеристик. Подобные различия могут быть, в частности, связаны с применением различных экспериментальных методик, а также с использованием моно- или поликристаллических образцов. Кроме того, в большинстве работ не содержится подробных сведений о термической предыстории образцов, на которых проводились измерения. На наш взгляд, условия термообработки образцов могут оказаться важным фактором, особенно для таких составов интеркалированных соединений, в которых атомы интеркаланта могут занимать упорядоченное расположение в ван-дер-ваальсовых (ВВ) щелях. В литературе отмечается возможность структурного перехода типа порядок–беспорядок в соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$, $\text{Fe}_{0.5}\text{VSe}_2$, $\text{Fe}_{0.5}\text{VS}_2$ при температурах 700–800 К [11]. Поскольку синтез соединений происходит, как правило, при таких же или немного больших температурах, в процессе

охлаждения с неконтролируемой скоростью возможно формирование различных структурных состояний, что не может не сказаться и на физических свойствах.

В настоящей работе влияние условий синтеза нами продемонстрировано на примере магнитных свойств системы Cr_xTiSe_2 . Наряду со структурными исследованиями проведены исследования теплоемкости соединений в зависимости от концентрации внедренных атомов хрома.

2. Эксперимент

Образцы интеркалированных соединений Cr_xTiSe_2 ($0 < x \leq 0.6$) синтезировались методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Подготовка образцов включало две стадии: на первой синтезировалось соединение TiSe_2 , которое служило матрицей для получения интеркалированных соединений, на второй осуществлялась интеркаляция хрома. Температура, при которой производился синтез, составляла 1100 К. Синтез образцов завершался серией гомогенизационных отжигов, которые повторялись до достижения однофазного состояния препаратов. Синтезированные образцы подвергались двум различным режимам охлаждения от температуры заключительного отжига: одни были закалены в воду со льдом, другие медленно охлаждались до комнатной температуры. При этом средняя скорость охлаждения в интервале 1000–300 К в первом случае составляла 100 К/мин, а во втором — примерно 0.2 К/мин. Аттестация образцов и определение структурных характеристик осуществлялись методами рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра ДРОН-6.0 (CoK_α -излучение). Обработка рентгенографических данных проводилась с использованием программ для полнопрофильного анализа. Измерения магнитной восприимчивости и намагниченности образцов осуществлялась в широком интервале температур (2–350 К) и магнитных полей (0–5 Т) с помощью СКВИД-магнитометра MPMS фирмы Quantum Design, а измерения теплоемкости проводились релаксационным методом на установке PPMS этой же фирмы.

3. Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурный анализ порошковых образцов Cr_xTiSe_2 , охлажденных с разной скоростью, показал, что структура соединений с малым содержанием хрома ($x < 0.2$), как и структура исходного соединения TiSe_2 , независимо от скорости охлаждения описывается в рамках гексагональной сингонии (пространственная группа $P\bar{3}m1$). При больших концентрациях хрома ($x > 0.2$) в случае медленного охлаждения образцов Cr_xTiSe_2 в них возникают сверхструктуры вследствие упорядочения интеркалированных атомов в слоях между Se–Ti–Se-блоками. При этом с ростом концентрации хрома наблюдается смена типа упорядочения, приводящая к изменению симметрии решетки: $F12/m1$ ($x = 0.25$), $P\bar{3}1c$

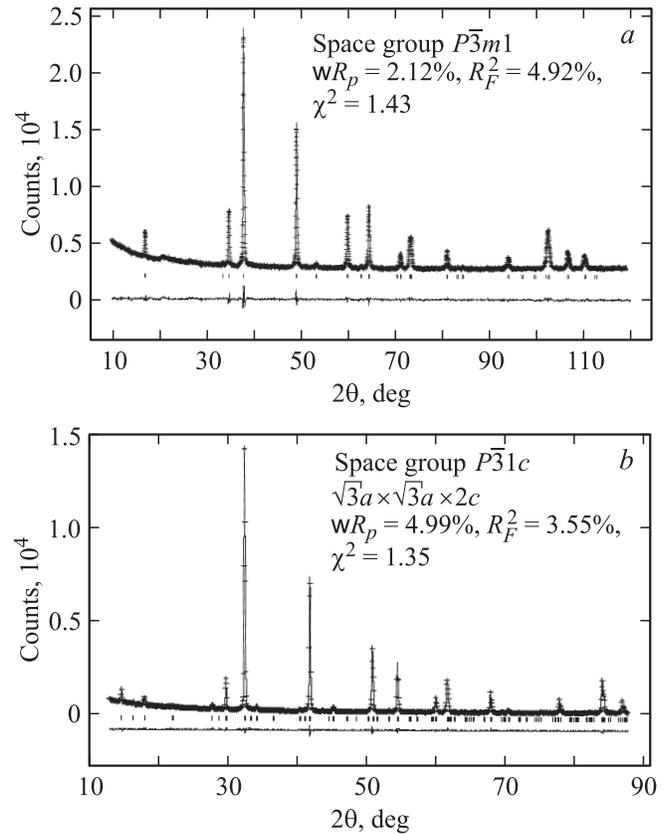


Рис. 1. Дифрактограммы образца $\text{Cr}_{0.33}\text{TiSe}_2$ после закалки (а) и медленного охлаждения (б).

($x = 0.33$), $F12/m1$ ($x = 0.5$). Возникающие сверхструктуры, как было установлено, различаются характером заполнения интеркалированными атомами октаэдрических пустот в ВВ-щели диселенида титана. Так, при $x = 0.25$ после медленного охлаждения образуется сверхструктура $2\sqrt{3}a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ (a_0 и c_0 — параметры, приведенные к гексагональной структуре), обусловленная формированием цепочек из интеркалированных атомов. При $x = 0.33$ получается сверхструктура, описываемая формулой $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0 \times 2c_0$, означающей, что атомы хрома формируют плоские упорядочения — сетки. В закаленных образцах Cr_xTiSe_2 вплоть до состава с $x = 0.33$ упорядочения атомов хрома не выявлены, и кристаллическая структура таких образцов описывается пространственной группой $P\bar{3}m1$. Различия в дифракционных картинах закаленных и медленно охлажденных образцов иллюстрируются на рис. 1 на примере соединения $\text{Cr}_{0.33}\text{TiSe}_2$. В образце с $x = 0.5$ сверхструктура соответствует упорядочению атомов хрома $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times 2c_0$, причем она сохраняется независимо от условий охлаждения образцов.

На рис. 2 и 3 представлены результаты измерений температурных зависимостей магнитной восприимчивости для образцов с $x = 0.1, 0.25, 0.33$ и 0.5 . Как видно, в низкотемпературной области соединения Cr_xTiSe_2 с концентрацией интеркаланта $x \leq 0.33$ проявляют поведение, характерное для состояния типа

спинового (кластерного) стекла. Температурная зависимость ЗЕС-восприимчивости проходит через максимум, соответствующий температуре замерзания спинового (кластерного) стекла (T_f). Температура перехода в спин-стекольное состояние T_f для $\text{Cr}_{0,1}\text{TiSe}_2$ практически не зависит от режима охлаждения, однако с ростом концентрации хрома различие в температурах магнитного упорядочения медленно охлажденных и закаленных образцов возрастает. Как видно из рис. 3, *a*, на температурной зависимости магнитной восприимчивости $\text{Cr}_{0,5}\text{TiSe}_2$ после медленного охлаждения также наблюдается характерный максимум, температура которого снижается от 44 К при измерениях в поле 100 Ое до 39 К в поле 10 кОе. Этот максимум, как было показано ранее [8,12], соответствует температуре перехода в антиферромагнитное состояние. Магнитная структура данного соединения ниже температуры Нееля $T_N = 44$ К формируется в результате конкуренции ферромагнитных (внутри слоя) и антиферромагнитных (между слоями)

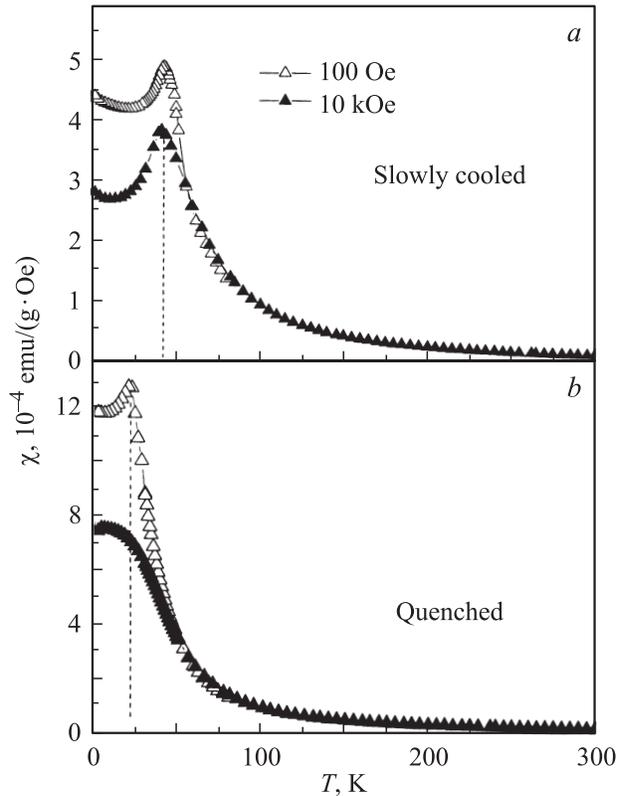


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Cr}_{0,5}\text{TiSe}_2$ после различных режимов термообработки при приложении различных магнитных полей в режиме ZFC.

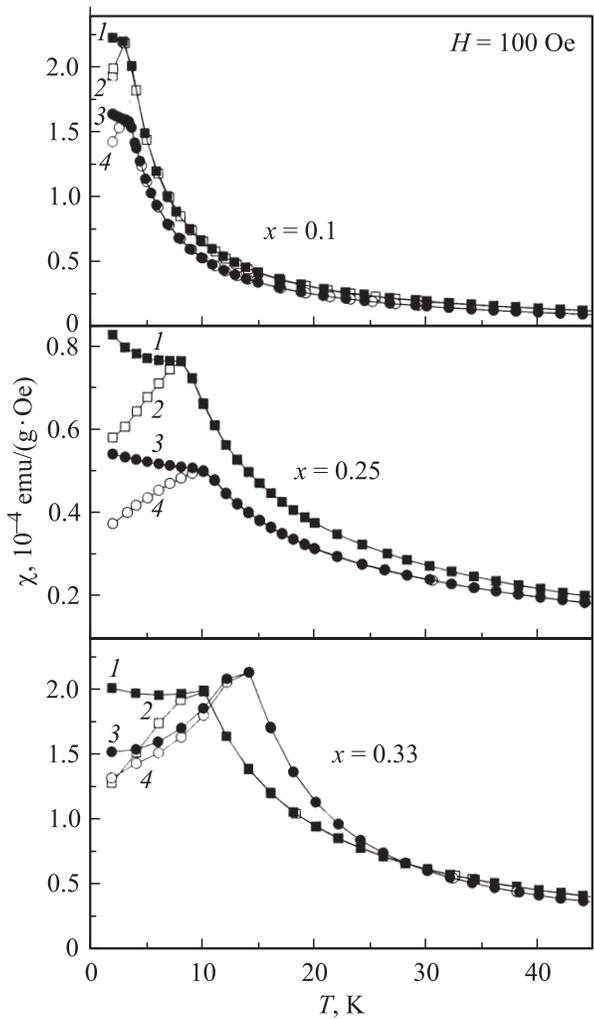


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости Cr_xTiSe_2 после закалки (1, 2) и медленного охлаждения (3, 4). Кривые 1, 3 соответствуют измерениям в режиме FC, 2, 4 — измерениям в режиме ZFC.

взаимодействий. Закалка данного соединения приводит к существенному снижению температуры магнитного превращения до 23 К при $H = 100$ Ое (рис. 3, *b*).

В парамагнитной области при температурах выше 50 К различия в магнитной восприимчивости закаленных и медленно охлажденных образцов становятся незначительными. В этой области анализ вкладов в магнитную восприимчивость производится с использованием закона Кюри–Вейсса ($\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta_p)$), в результате чего были определены магнитные характеристики, представленные в таблице и на рис. 4. Можно отметить общую тенденцию для закаленных и для медленно охлажденных образцов системы Cr_xTiSe_2 — рост температурно-независимого вклада χ_0 с увеличением содержания интеркаланта до $x = 0.33$. Поскольку изменение χ_0 связано главным образом с изменением парамагнитной восприимчивости Паули, можно сделать вывод о росте плотности состояний на уровне Ферми при интеркаляции диселенида титана атомами хрома. Такое поведение согласуется с данными, полученными для других систем $M_x\text{TiSe}_2$ [13]. Однако значения χ_0 для соединений Cr_xTiSe_2 становятся отрицательными при $x > 0.33$, что свидетельствует о существенном уменьшении паулиевского вклада. Следует отметить, что отрицательное значение χ_0 характерно для неинтеркалированного соединения TiSe_2 при температурах ниже $T_c \sim 200$ К, при которых в этом соединении форми-

Значения температурно-независимого вклада (χ_0), эффективно-го магнитного момента на атом хрома (μ_{eff}) интеркалированных соединений Cr_xTiSe_2 при различной скорости охлаждения образцов

x	Медленное охлаждение		Закалка	
	$\chi_0, 10^{-7} \text{emu}/(\text{g} \cdot \text{Oe})$	μ_{eff}, μ_B	$\chi_0, 10^{-7} \text{emu}/(\text{g} \cdot \text{Oe})$	μ_{eff}, μ_B
0.1	3.89	3.16	4.05	3.24
0.25	11.50	3.10	13.00	2.98
0.33	19.00	3.07	12.50	3.38
0.5	-1.00	3.81	0.10	3.77

руются сверхструктура типа $2 \times 2 \times 2$ и состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП) [14,15]. Подобная сверхструктура в соединении $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ также может иметь место вследствие возможного восстановления состояния с ВЗП при увеличении содержания атомов интеркаланта в ВВ-щели, механизмы которого обсуждались на примере различных систем $M(3d)\text{-TiSe}_2$ [16].

Величины эффективных магнитных моментов на атом хрома при $x < 0.5$ оказались ниже расчетного значения $3.87 \mu_B$ для иона Cr^{3+} со спином $S = 3/2$ и $g = 2$ и достигают этого значения в образцах с $x = 0.5$. Обращает на себя внимание немонотонное, знакопеременное поведение парамагнитной температуры Кюри Θ_p с ростом концентрации хрома, которая, как известно, отражает среднее от суммы энергий обменных взаимодействий. Как видно из рис. 4, сначала при увеличении концентрации интеркалированных атомов хрома до $x = 0.25$ парамагнитная температура Кюри имеет отрицательные значения и возрастает по абсолютной величине, что указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий. Однако при $x > 0.25$ происходит уменьшение $|\Theta_p|$ и даже смена знака на положительный при $x > 0.33$. Наблюдаемое поведение Θ_p с изменением концентрации хрома свидетельствует о наличии конкурирующих обменных взаимодействий между $3d$ -электронами интеркалированных атомов хрома в системе Cr_xTiSe_2 .

На рис. 5 представлены полевые зависимости намагниченности образцов $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$, прошедших разных режим охлаждения на последнем этапе синтеза. В отличие от соединений с небольшой концентрацией хрома охлаждение образцов $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ с разной скоростью привело к качественным различиям в поведении намагниченности под действием поля. Образцы соединений $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$, подвергнутые закалке, проявляют поведение, характерное для кластерных стекол (кривая 1), а медленно охлажденные демонстрируют полевые зависимости намагниченности, характерные для антиферромагнетиков, испытывающих индуцированные магнитным полем фазовые превращения первого рода в ферромагнитное состояние (кривая 2). Невысокое значение критического поля ($H_c \approx 10 \text{ kOe}$) свидетельствует о том, что энергия межслоевого отрицательного обменного взаимодействия значительно меньше ферромагнитного взаимодействия

внутри слоев, так как соседние слои хрома разделены немагнитными сэндвичами Se-Ti-Se. Это предположение подтверждается тем обстоятельством, что, несмотря на антиферромагнитный характер упорядочения, парамагнитная температура Кюри соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ имеет положительный знак. Слоистый характер магнитной структуры в этом соединении был подтвержден результатами нейтронографического исследования [12].

Полученные для системы Cr_xTiSe_2 данные убедительно показывают, что изменение характера распределения

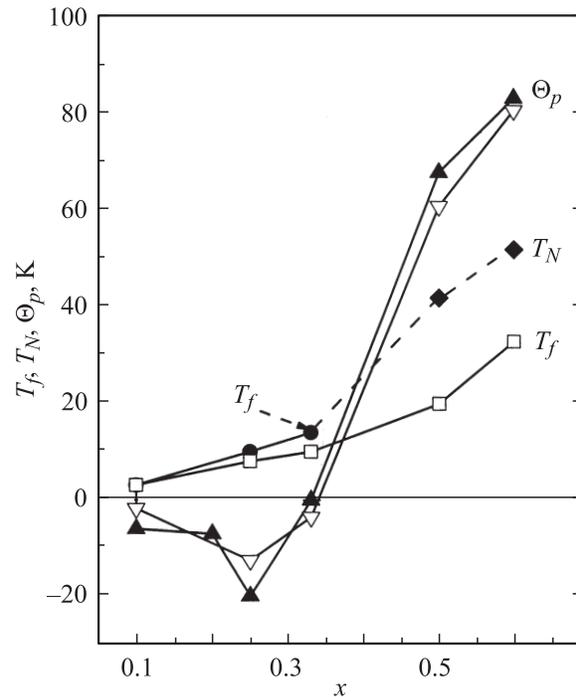


Рис. 4. Концентрационные зависимости температур магнитных превращений (T_f , T_N) и парамагнитной температуры Кюри (Θ_p) в системе Cr_xTiSe_2 после закалки образцов — светлые символы и после медленного охлаждения — темные символы.

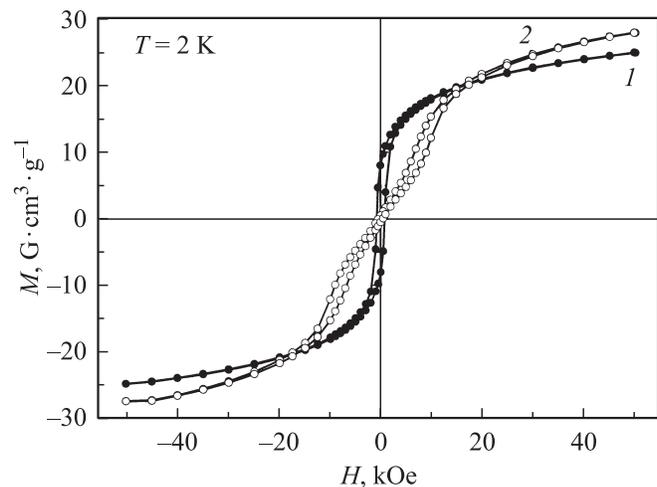


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ после закалки (1) и медленного охлаждения (2).

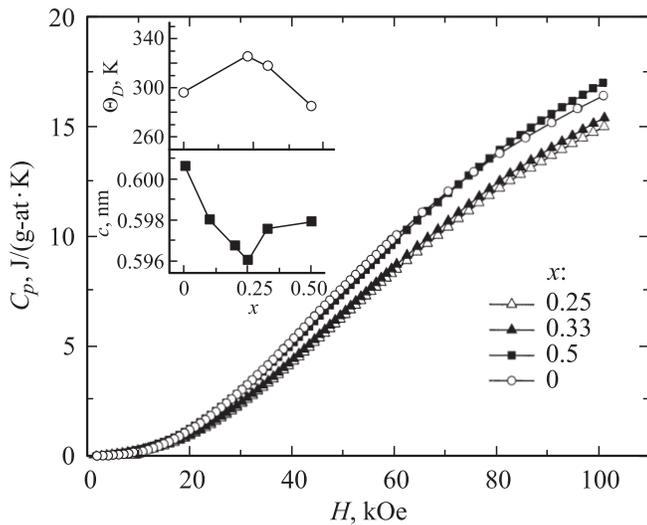


Рис. 6. Температурные зависимости удельной теплоемкости образцов Cr_xTiSe_2 . На вставке приведены зависимости параметра c элементарной ячейки и температуры Дебая от содержания хрома.

атомов хрома в матрице TiSe_2 в результате закалки приводит к уменьшению температур магнитных фазовых превращений и изменению магнитного состояния образцов с большой концентрацией интеркаланта. Закалка образцов, по-видимому, фиксирует высокотемпературное состояние соединения, для которого характерно неупорядоченное распределение атомов хрома и вакансий в ВВ-щелях, а также частичное взаимное замещение атомов хрома и титана, когда часть атомов хрома занимает позиции титана в Se-Ti-Se сандвиче, а часть атомов титана располагается в ВВ-щели. Возможность такого замещения может быть обусловлена близостью значений ионных радиусов и энергии ионизации атомов в состояниях Cr^{3+} и Ti^{4+} . Следует отметить, что даже для медленно охлажденного образца $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ при анализе нейтронографических данных наилучшее согласие расчетных и экспериментальных дифрактограмм было достигнуто для модели, в которой около 10% позиций титана в соединении замещено атомами хрома [12]. Можно предположить, что замещение атомов хрома титаном в ВВ-щелях приводит к ослаблению внутрислоевого обменного взаимодействия. В то же время атомы хрома, располагающиеся в слое титана, могут служить обменными „мостиками“ между соседними слоями интеркалированных атомов, изменяя тем самым межслоевой обмен.

Нами были проведены измерения температурных зависимостей удельной теплоемкости закаленных образцов интеркалированных соединений Cr_xTiSe_2 ($0.25 \leq x \leq 0.5$) в интервале температур 2–100 K (рис. 6). В первую очередь обращает на себя внимание отсутствие аномалий при температурах, при которых наблюдаются максимумы магнитной восприимчивости. Такое поведение теплоемкости является типичным для спин-стекловых систем. Как отмечалось ранее [13],

поведение решеточной части теплоемкости исходного соединения TiSe_2 во всем температурном интервале ниже 300 K не описывается в простой модели Дебая с постоянным значением температуры Дебая Θ_D . Следовательно, для того чтобы выяснить влияние интеркаляции на решеточные свойства, мы сделали оценку значения температуры Дебая из зависимостей $C_p(T)$ в температурной области 60–80 K, соответствующей парамагнитному состоянию соединений. Для этой цели использовалось стандартное выражение для теплоемкости по модели Дебая и учитывался электронный вклад $C_{el} = \gamma T$, где $\gamma = 0.3 \text{ mJ}/(\text{g-at} \cdot \text{K}^2)$ (см. далее). Наиболее точной аппроксимации экспериментальных зависимостей $C_p(T)$ в указанном интервале температур удалось добиться при значениях температур Дебая Θ_D , представленных на вставке к рис. 6. Как видно поведение концентрационной зависимости полученных таким образом значений Θ_D коррелирует с изменением параметра c кристаллической структуры образцов соединений Cr_xTiSe_2 . Такое заключение можно сделать даже в результате качественного анализа зависимостей $C_p(T)$. Как видно из рис. 6, интеркаляция хрома до $x = 0.25$ приводит к более пологой зависимости $C_p(T)$ по сравнению с исходным соединением, что свидетельствует об увеличении температуры Дебая, а при дальнейшем росте концентрации хрома кривая $C_p(T)$ интеркалированного соединения приближается к зависимости $C_p(T)$ для TiSe_2 . Уменьшение параметра c при росте концентрации Cr до $x = 0.25$ как отмечалось ранее [5], является результатом образования связей между Se-Ti-Se-блоками через внедренные ионы хрома. Это приводит к увеличению жесткости решетки, что проявляется в увеличении Θ_D . При дальнейшем росте концентрации хрома выше $x = 0.25$ из-за увеличения Cr-Cr-взаимодействия в ВВ-щели ослабевает стягивание слоев в перпендикулярном направлении, что сопровождается ростом параметра c и отражается в уменьшении температуры Дебая. На увеличение жесткости решетки TiSe_2 при интеркаляции хромом до $x = 0.25$ указывают также результаты исследования фононного спектра с помощью неупругого рассеяния нейтронов [17].

На рис. 7 представлена зависимость C_p/T от T^2 в области низких температур для соединений Cr_xTiSe_2 . Как видно, в области низких температур ($T < 7 \text{ K}$) для TiSe_2 такая зависимость имеет линейный характер, что позволило нам определить значение электронного коэффициента теплоемкости $\gamma \approx 0.3 \text{ mJ} \cdot \text{g-at}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. Малая величина коэффициента γ согласуется с данными о появлении щели в электронном спектре из-за перехода в состояние с ВЗП при охлаждении ниже $T_c = 202 \text{ K}$ [14,15]. Для соединений, интеркалированных хромом, наблюдается значительный рост коэффициента γ до $\sim 17.6 \text{ mJ} \cdot \text{g-at}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ при $x = 0.5$, а также отклонение от линейности зависимостей C_p/T от T^2 при понижении температуры. Одной из причин увеличения линейного по температуре вклада в теплоемкость может быть увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми. Данное обстоятельство вступает в

противоречие с выводом относительно характера изменения плотности состояний на уровне Ферми, вытекающего из данных по магнитной восприимчивости. Как уже отмечалось выше, резкое уменьшение χ_0 в соединении $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ свидетельствует об уменьшении плотности состояний. Это противоречие может быть связано с тем, что χ_0 была определена из высокотемпературной области ($T > 100$ К), соответствующей парамагнитному состоянию исследованных соединений. В противоположность этому величина γ определялась в низкотемпературной области при $T < 7$ К, где спин-стекольные состояния могут вносить дополнительный вклад в теплоемкость, имеющий магнитную природу. Магнитный вклад в теплоемкость (C_m) был определен нами путем вычитания температурной зависимости теплоемкости парамагнитного соединения TiSe_2 из зависимостей $C_p(T)$ интеркалированных соединений Cr_xTiSe_2 . В результате такой операции были получены разностные кривые, которые имеют куполообразный вид (рис. 8). При этом, однако, мы не учитывали изменение реше-

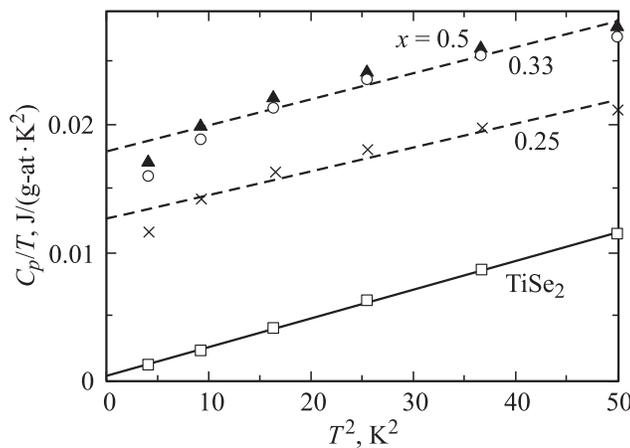


Рис. 7. Зависимости C_p/T от T^2 для TiSe_2 и образцов Cr_xTiSe_2 с $x = 0.25, 0.33, 0.5$.

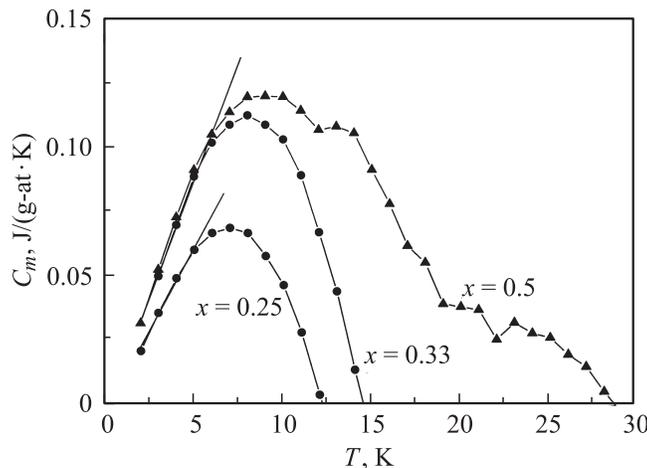


Рис. 8. Температурные зависимости магнитного вклада в низкотемпературную часть теплоемкости образцов Cr_xTiSe_2 , полученные вычитанием зависимости $C_p(T)$ для TiSe_2 .

точного вклада в теплоемкость соединения в результате интеркаляции. Следует отметить, что аналогичный куполообразный вид зависимостей $C_m(T)$ наблюдается и в других спин-стекольных системах [18]. Магнитный вклад в теплоемкость спиновых стекол в области низких температур, так же как и электронный, может зависеть от температуры линейно. Действительно, как видно из рис. 8, в области низких температур (при $T < 7$ К) магнитный вклад в теплоемкость линейно изменяется с температурой. Оценка этого дополнительного магнитного вклада, обусловленного спин-стекольным состоянием интеркалированных соединений, в линейный по температуре член теплоемкости показала, что этот вклад является доминирующим и определяет наблюдаемое возрастание коэффициента γ для соединений Cr_xTiSe_2 . Это означает, что истинный электронный коэффициент γ , отражающий плотность электронных состояний, у интеркалированных образцов соединений Cr_xTiSe_2 должен быть мал и сравним по порядку величины с таковым для чистого TiSe_2 . Таким образом, учет магнитного вклада в линейный по температуре член теплоемкости интеркалированных соединений Cr_xTiSe_2 объясняет кажущееся противоречие между данными по магнитной восприимчивости и низкотемпературной теплоемкости.

4. Заключение

Исследование влияния интеркаляции хрома на кристаллическую структуру, магнитные и тепловые свойства соединяющий Cr_xTiSe_2 , проведенное в настоящей работе, показало, что наряду с деформацией решетки при увеличении концентрации внедренных атомов больше $x = 0.2$ происходит упорядочение интеркалированных атомов хрома и вакансий в ВВ-щелях. Установлено, что диапазон концентраций хрома, при которых наблюдается упорядочение, зависит от режима термообработки образцов, в частности, от скорости охлаждения образцов на последнем этапе синтеза. На медленно охлажденных образцах Cr_xTiSe_2 в интервале $0.25 \leq x \leq 0.5$ выявлено три типа упорядочений, сменяющих друг друга: сверхструктура типа $2\sqrt{3}a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ при $x = 0.25$, $\sqrt{3}a_0 \times 2c_0$ при $x = 0.33$ и $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times 2c_0$ при $x = 0.5$. На закаленных образцах упорядочение внедренных атомов последнего типа обнаружено только в соединении $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$. Структура образцов закаленных соединений с меньшими концентрациями хрома описывается той же пространственной группой $P3m1$, что и структура исходного соединения TiSe_2 . Это указывает на отсутствие упорядочения интеркалированных атомов Cr в закаленных образцах с $x < 0.5$. Разный характер распределения атомов хрома в матрице TiSe_2 , задаваемый разной скоростью охлаждения образцов после отжига, как оказалось, оказывает существенное влияние на их магнитные свойства. Наибольшее влияние скорости охлаждения образцов на их магнитные свойства выявлено на образцах с большим содержанием хрома. Так, на медленно охлажденном образце соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ наблюдалось

поведение, характерное для антиферромагнетиков, испытывающих спин-флип-переход в относительно слабом магнитном поле ($H_c \sim 10$ kOe), а после быстрой закалки — поведение, типичное для спиновых или кластерных стекол. При этом критическая температура магнитного превращения (температура Нееля $T_N = 42$ K) для медленно охлажденного образца почти в 2 раза превышала температуру замерзания ($T_f = 23$ K) кластерного стекла в закаленном образце. Исследование теплоемкости интеркалированных соединений показало, что внедрение ионов хрома между Se–Ti–Se-трехслойными блоками приводит к немонотонному изменению температуры Дебая, которое коррелирует с деформацией решетки в направлении перпендикулярном слоям. Обнаруженное увеличение жесткости решетки соединений Cr_xTiSe_2 при интеркаляции до $x = 0.25$ согласуется с результатами по неупругому рассеянию нейтронов [17]. Выявлен линейный характер зависимости магнитного вклада в теплоемкость в области низких температур ($T < 7$ K), что является типичным для спин-стекловых систем. Проведенные оценки показали, что магнитная часть теплоемкости соединений Cr_xTiSe_2 вносит основной вклад в наблюдаемое изменение коэффициента γ линейного по температуре члена низкотемпературной теплоемкости.

Список литературы

- [1] J.A. Wilson, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
- [2] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **38**, 565 (1989).
- [3] M. Inoue, H. Negishi. *J. Phys. Soc. Jap.* **54**, 380 (1985).
- [4] В.Г. Плещев, А.Н. Титов, А.В. Куранов. *ФТТ* **39**, 1618 (1997).
- [5] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин. *ФТТ* **42**, 2029 (2000).
- [6] H. Negishi, A. Shoube, H. Takahashi, Y. Ueda, M. Sasaki, M. Inoue. *Magn. Magn. Mater.* **87**, 179 (1987).
- [7] Y. Tazuke, T. Takeyama. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 827 (1997).
- [8] V.G. Pleschov, N.V. Baranov, A.N. Titov, K. Inoue, M.I. Bartashevich, T. Goto. *J. Alloys Comp.* **320**, 13 (2001).
- [9] D.R. Huntley, M.J. Sienko, K. Hiebl. *J. Solid State Chem.* **52**, 233 (1984).
- [10] G. Calvarin, J.R. Gavarrin, M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. *Rev. Phys. Appl.* **22**, 1131 (1987).
- [11] S. Muranaka, T. Takada. *J. Solid. State Chem.* **14**, 291 (1975).
- [12] N.V. Baranov, A.N. Titov, V.I. Naksimov, N.V. Toporova, A. Daoud-Aladine, A. Podlesnyak. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 5255 (2005).
- [13] V.I. Maksimov, N.V. Baranov, V.G. Pleschov, K. Inoue. *J. Alloys Comp.* **384**, 33 (2004).
- [14] J.A. Wilson. *Phys. Status Solidi B* **81**, 11 (1978).
- [15] F.J. Di Salvo, D.E. Moncton, J.V. Waszczak. *Phys. Rev. B* **14**, 4321 (1976).
- [16] N.V. Baranov, V.I. Maksimov, J. Mesot, V.G. Pleschov, A. Podlesnyak, V. Pomjakushin, N.V. Selezneva. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 016 055 (2007).
- [17] А.Н. Титов, А.Н. Скоморохов, А.А. Титов, С.Г. Титова, В.А. Семенов. *ФТТ* **49**, 1460 (2007).
- [18] K. Binder, A.P. Young. *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).