

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И МАТЕМАТИКИ

Департамент прикладной и фундаментальной физики

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СОЕДИНЕНИЙ $Fe_xTiS_{1.7}Se_{0.3}$**

Направление подготовки 03.03.02 «Физика»

Образовательная программа «Физика»

Допустить к защите:

Директор департамента:
к. ф. -м. н.,
доц. С. Г. Колчанова




Нормоконтролер:
к. ф. -м. н.,
доц. Е. А. Степанова



Выпускная квалификационная
работа бакалавра

**Носовца
Вадима Сергеевича**



Научный руководитель:
к. ф. -м. н.,
доц. Е. М. Шерокалова



Екатеринбург
2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК И МАТЕМАТИКИ

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель образовательной программы

С.Г. Колганова (С.Г. Колганова)

«15» февраля 2021 г.

Код, наименование направления: 03.03.02 физика

Наименование программы: физика

Группа: МЕН-470302

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

студента Носовца Вадима Сергеевича
(Фамилия, имя, отчество)

Квалификация: бакалавр
(бакалавр, специалист, магистр)

Провести научное исследование по теме: Синтез, структура
и физические свойства соединений $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{SeO}_3$

Срок представления работы научному руководителю: «7» июня 2021 г.

Научный руководитель Шерокалова Е.М. (Шерокалова Е.М.)
(Подпись) (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению Шерокалова Е.М.
(Подпись)

РЕФЕРАТ

Данная выпускная квалификационная работа бакалавра состоит из 40 страниц и содержит 27 ссылок на научную литературу, 26 рисунков и 3 таблицы. Ключевые слова: ДИХАЛЬКОГЕНИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СЛОИСТАЯ СТРУКТУРА, ВНЕДРЕНИЕ, ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЙ БЕСПОРЯДОК, МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ, ТЕМПЕРАТУРА МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ

Настоящая работа посвящена синтезу соединений $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x > 0.5$) и изучению изменений, возникающих в кристаллической структуре, электрических и магнитных свойствах при увеличении концентрации железа. Для синтеза соединений использовали метод твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах, полученные образцы аттестовали при помощи порошковой рентгеновской дифракции, кристаллическую структуру уточняли в программе FullProf. Измерения удельной намагниченности проводили при помощи вибрационного магнитометра, измерения электрического сопротивления проводили при помощи четырёхконтактного метода на постоянном токе.

В результате работы успешно синтезированы новые соединения $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x > 0.5$). Показано, что соединения $\text{Fe}_x\text{Ti}(\text{S,Se})_2$ ($x > 0.66$) нельзя синтезировать по классической методике твердофазного синтеза в две стадии. Установлено, что при увеличении концентрации железа в системе $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x \geq 0.5$) основной мотив кристаллической структуры сохраняется, температура магнитного упорядочения незначительно уменьшается, магнитное состояние изменяется с антиферромагнитного на ферромагнитное.

Результаты данной работы были представлены на двух всероссийских и одной международной конференциях:

- 1 XXX Зимняя Школа по Химии Твёрдого Тела, 9-11 февраля 2021, г. Екатеринбург.
- 2 XXI Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21), 18-25 марта 2021, г. Екатеринбург.
- 3 II Международная конференция ФКС-21, посвященная 90-летию со дня рождения академика Ю. А. Осипьяна, 31 мая – 4 июня 2021, г. Черноголовка.

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

МЕСТО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Синтез образцов, рентгенографическое исследование и измерения электрического сопротивления были выполнены в ИЕНиМ УрФУ на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем в учебно-научной лаборатории рентгеновской аттестации веществ и материалов. Измерения удельной намагниченности были выполнены в центре магнитометрии ИФМ УрО РАН.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	8
1.1 Кристаллическая структура и возможность внедрения атомов в $TiCh_2$	8
1.2 Структура, электрические и магнитные свойства соединений Fe_xTiCh_2	11
1.3 Структура, электрические и магнитные свойства соединений $Fe_{0.5}Ti(S,Se)_2$	15
2 ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ.....	19
3 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	20
3.1 Синтез образцов.....	20
3.2 Аттестация и уточнение кристаллической структуры.....	21
3.3 Измерение электросопротивления.....	23
3.4 Измерение намагниченности.....	24
4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	26
4.1 Особенности твердофазного синтеза соединений $Fe_xTi(S,Se)_2$	26
4.2 Кристаллическая структура $Fe_xTiS_{1.7}Se_{0.3}$	27
4.3 Магнитные свойства $Fe_xTiS_{1.7}Se_{0.3}$	29
4.4 Электрическое сопротивление $Fe_xTiS_{1.7}Se_{0.3}$	35
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	37
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ.....	38

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей работе использованы следующие обозначения и сокращения:

β – угол моноклинности

θ_p – парамагнитная температура Кюри

μ_{eff} – эффективный магнитный момент

ρ – удельное электрическое сопротивление

ρ_{300} – удельное электрическое сопротивление при комнатной температуре

χ – магнитная восприимчивость

χ_0 – температурно-независимый вклад в магнитную восприимчивость

2θ – угол между падающим и дифрагированным пучком

a, b, c – параметры элементарной ячейки

a_0, c_0 – параметры элементарной ячейки матрицы $Ti(S,Se)_2$

C – постоянная Кюри

C_p – изобарная теплоёмкость

d – ширина Ван-дер-Ваальсовой щели

H – напряжённость внешнего магнитного поля

I_{calc} – расчётная интенсивность дифрагированного пучка

I_{obs} – наблюдаемая на эксперименте интенсивность дифрагированного пучка

k – волновой вектор магнитной структуры

k_B – постоянная Больцмана

L – расстояние между зондами

M – удельная намагниченность

N – концентрация магнитных атомов

R_B – структурный брэгговский фактор

R_3 – величина эталонного сопротивления

S – площадь поперечного сечения образца

T – температура

t – время

T_N – температура Нееля

$U_{обр}$ – напряжение на образце

U_3 – напряжение на эталоне

V – объём элементарной ячейки

V_0 – объём элементарной ячейки матрицы $Ti(S,Se)_2$

ДПМ – дихалькогениды переходных металлов

ВЗП – волна зарядовой плотности

ВВЕДЕНИЕ

Дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) MCh_2 , где $M = (Ti, Zr, Hf \text{ и др.})$ – переходный металл, $Ch = (S, Se, Te)$ обладают слоистой структурой, в которой трёхслойные сэндвичи $Ch-M-Ch$ разделены свободным кристаллическим пространством, называемым Ван-дер-Ваальсовой щелью. Связь внутри сэндвичей ионно-ковалентная, а между сэндвичами, преимущественно, Ван-дер-Ваальсова. Благодаря этому физические свойства ДПМ имеют квазидвумерный характер – механические, электрические, тепловые и оптические свойства вдоль и перпендикулярно плоскости слоёв различаются в десятки и даже сотни раз. Например, монокристаллы легко раскалываются вдоль плоскости слоёв, что позволяет создавать тонкие плёнки на основе ДПМ с перспективными электрическими и оптическими свойствами [1]. Ещё одной особенностью ДПМ является возможность внедрять в Ван-дер-Ваальсовы щели атомы и даже молекулы. Физические свойства получаемых таким внедрением соединений зачастую качественно отличаются от свойств ДПМ, используемых в качестве матрицы. При этом имеется возможность варьировать свойства итогового продукта замещением по халькогену, сорту внедряемых атомов и их концентрации, а также при помощи различных термических обработок. Всё это открывает широкие возможности для фундаментальных исследований и разработки новых функциональных материалов [2, 3]

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Кристаллическая структура и возможность внедрения атомов в TiCh_2

В настоящем разделе рассмотрены особенности кристаллической структуры соединений TiS_2 и TiSe_2 , которые позволяют модифицировать их свойства внедрением инородных атомов и замещением по анионной подрешётке.

Структура дихалькогенидов титана TiCh_2 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) является слоистой, её можно представить в виде трёхслойных Ch-Ti-Ch сэндвичей, разделённых свободным кристаллическим пространством, называемым Ван-дер-Ваальсовой щелью (см. рис. 1.1). Каждый сэндвич состоит из гексагонального слоя титана, который зажат между двумя гексагональными слоями халькогена. При этом каждый атом титана оказывается в октаэдрическом окружении (см. рисунок 1.1). Элементарная ячейка такой структуры является гексагональной (значения параметров представлены в таблице 1), в неё входит один сэндвич и Ван-дер-Ваальсова щель.

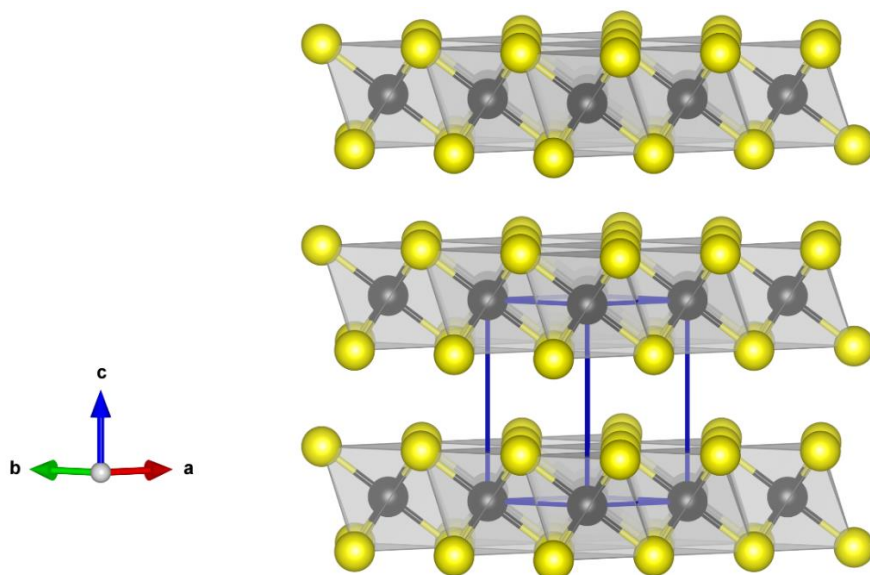


Рисунок 1.1 – Модель кристаллической структуры дихалькогенидов титана TiCh_2 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$). Черные сферы – титан, жёлтые – сера/селен, синими линиями выделена элементарная ячейка

Таблица 1 – Кристаллографические параметры элементарной ячейки a_0 и c_0 и ширина Ван-дер-Ваальсовой щели d для TiS_2 и TiSe_2 , согласно работе [4]

Соединение	Пространственная группа	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$d, \text{Å}$
TiS_2	$P \bar{3}m1$	3.407	5.695	2.426
TiSe_2		3.540	6.008	2.554

Внутри сэндвичей слои связаны сильной, преимущественно ковалентной связью. Между сэндвичами связь слабая, она обусловлена, преимущественно, Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. Такое различие в типе химической связи приводит к появлению Ван-дер-Ваальсовых щелей, которые, в свою очередь, позволяют внедрять в матрицу $TiCh_2$ атомы различного сорта. Внедряемые атомы ионизируются и располагаются в щелях в виде слоя толщиной в один ион, при этом основной мотив кристаллической структуры матрицы не претерпевает существенных изменений. Однако, несмотря на неизменность мотивов кристаллической структуры, такое внедрение позволяет получать соединения с качественно новыми по отношению к матрице свойствами (см. раздел 1.2).

В матрицу дихалькогенидов титана можно внедрять только доноров электронов (металлы), акцепторное допирование $TiCh_2$ на данный момент не известно. Причина этого, вероятно, связана с кулоновским взаимодействием внедряемого акцептора и окружения Ван-дер-Ваальсовой щели, так как и внедряемый акцептор, и окружение внутри щелей имеют отрицательный заряд [4]. Максимально допустимая концентрация, которую можно внедрить в $TiCh_2$, определяется типом внедряемого атома, так как внутри щелей имеются октаэдрические (О) и тетраэдрические (Т) пустоты, имеющие разные размеры и разное кристаллическое поле (см. рисунок 1.2). Общее количество вакантных мест соответствует формуле T_2OTiCh_2 [5], размер тетраэдрических пустот гораздо меньше, а расщепление d -уровней в тетраэдрическом поле менее выгодно чем в октаэдрическом, поэтому переходные металлы, в отличие от щелочных, обычно располагаются только в октаэдрических пустотах. Это определяет максимальную границу растворимости $x = 1$ переходных металлов М в M_xTiCh_2 . В случае внедрения железа в матрицу TiS_2 действительно можно получить соединение Fe_1TiS_2 [3], однако в случае матрицы $TiSe_2$ максимально допустимая концентрация железа составляет $Fe_{0.65}TiSe_2$ [6]. То есть, несмотря на наличие свободных октаэдрических пустот, железо перестаёт внедряться в матрицу. Это говорит о том, что максимально допустимая концентрация внедрения, на самом деле, зависит как от типа внедряемого атома, так и от состава матрицы. Изменение границы растворимости железа с замещением серы на селен на данный момент не известна, однако ясно, что для успешного синтеза соединений с концентрацией железа $x > 0.65$ необходимо пользоваться составами богатыми серой ($Fe_xTiS_{2-y}Se_y$, где $y < 0.5$).

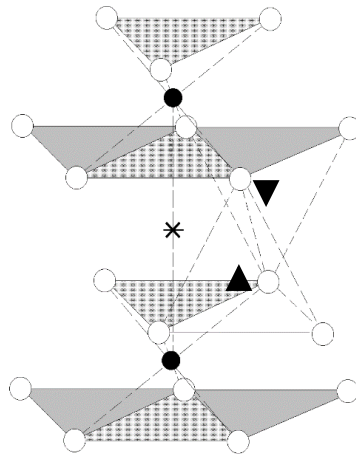


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура соединений внедрения M_xTiCh_2 , тёмные кружки – титан, светлые кружки – сера/селен, звёздочка и треугольники – октаэдрическая и тетраэдрические позиции атома, внедрённого в Ван-дер-Ваальсовы щели

Благодаря тому, что соединения TiS_2 и $TiSe_2$ изоструктурны, имеется возможность непрерывно изменять состав матрицы замещением серы на селен. Это открывает дополнительный простор для модификации свойств соединений внедрения $MTiCh_2$. При этом изменяются параметры элементарной ячейки (см. рисунок 1.3), увеличивается степень ковалентности химических связей, изменяется электронная структура матрицы и обменное взаимодействие внедрённых магнитных атомов. Смешанные составы (типа $TiSSe$), к тому же, имеют неоднородности из-за случайного распределения серы и селена, имеющих различный размер и поляризуемость. В разделе 1.3 на примере системы $Fe_{0.5}Ti(S,Se)_2$ будет показано, что подобное замещение позволяет существенно изменять магнитные и электрические свойства соединений типа M_xTiCh_2 .

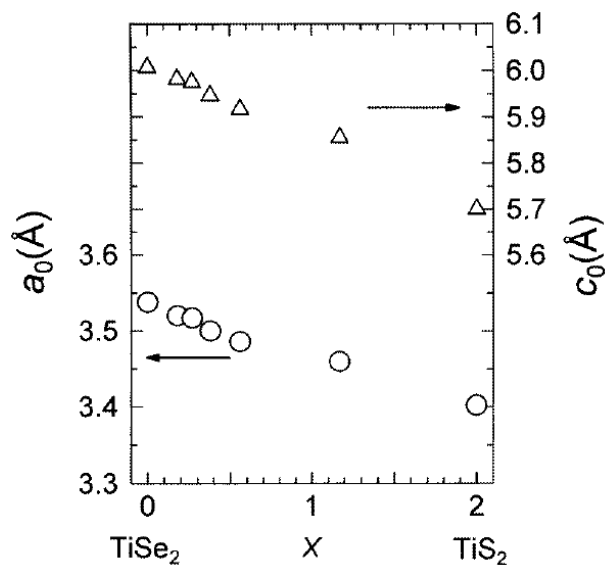


Рисунок 1.3 – Изменение параметров элементарной ячейки при замещении селена на серу (слева направо по оси абсцисс) в системе TiS_xSe_{2-x} [7]

1.2 Структура, электрические и магнитные свойства соединений Fe_xTiCh_2

В этом разделе представлены основные литературные данные, отражающие изменения в структуре, электрических и магнитных свойствах соединений Fe_xTiS_2 и Fe_xTiSe_2 ($x \leq 0.5$), которые возникают при увеличении концентрации внедряемого железа.

Внедрение железа в матрицу TiS_2 сопровождается увеличением межатомных расстояний как вдоль, так и перпендикулярно плоскости сэндвичей. В случае TiSe_2 расстояния вдоль плоскости сэндвичей увеличиваются, а в перпендикулярном направлении уменьшаются. Кроме того, при определённых значениях концентрации x в соединениях Fe_xTiCh_2 происходит упорядочение ионов железа внутри Ван-дер-Ваальсовых щелей. Такое упорядочение ответственно за формирование различных сверхструктур, список которых представлен в таблице 2. Для наглядности, на рисунке 1.4 изображена проекция кристаллической структуры соединений типа $\text{M}_{0.33}\text{TiS}_2$ и $\text{M}_{0.25}\text{TiS}_2$ $\text{M} = (\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$ на кристаллографическую плоскость ab (плоскость, параллельная плоскости Ван-дер-Ваальсовых щелей) [8-10].

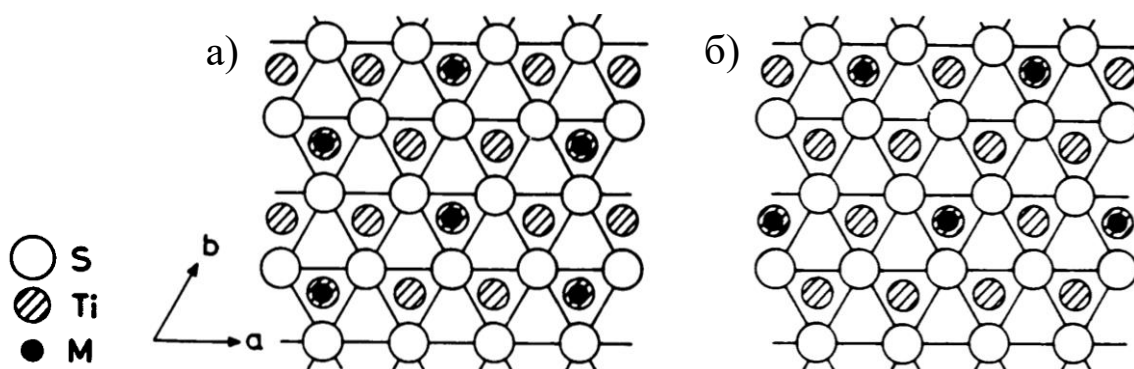


Рисунок 1.4 – Схема упорядочения ионов переходных металлов $\text{M} = (\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$ в плоскости Ван-дер-Ваальсовой щели, а) для соединений типа $\text{M}_{0.33}\text{TiS}_2$, б) для соединений типа $\text{M}_{0.25}\text{TiS}_2$ [8]

Таблица 2 – Возможные структурные модификации для соединений Fe_xTiCh_2 . Параметры a_0 и c_0 принадлежат элементарной ячейке матрицы TiCh_2 [8-10]

Концентрация железа	Пространственная группа	Параметры сверхструктуры
$x \leq 0.2$	$P \bar{3}m1$	–
$x = 0.25$	$C 2/m$	$a = 2\sqrt{3}a_0, b = 2a_0, c = 2c_0$
$x = 0.33$	$P \bar{3}1c$	$a = \sqrt{3}a_0, b = \sqrt{3}a_0, c = 2c_0$
$x = 0.5$	$I 2/m$	$a = \sqrt{3}a_0, b = a_0, c = 2c_0$

Рассмотрим теперь электрические свойства соединений Fe_xTiS_2 и Fe_xTiSe_2 . При внедрении атома железа происходит его ионизация с переносом электронов в зону проводимости Ti-3d . Внешняя оболочка ионов железа, состоящая из $3d$ -состояний, гибридизуется с p - и d -состояниями матрицы, что приводит к качественным изменениям в её зонной структуре [11-13]. Величина электрического сопротивления Fe_xTiS_2 оказывается выше чем у матрицы и зависит как от концентрации внедрённого железа, так и от характера его распределения.

На температурных зависимостях электрического сопротивления всех соединений Fe_xTiS_2 $x \leq 0.5$ наблюдается рост сопротивления с увеличением температуры, что характерно для металлов и объясняется преобладанием электрон-фононного взаимодействия (см. рисунок 1.5). При этом в области температуры магнитного фазового перехода на зависимости наблюдается перегиб, что говорит о наличии сильной связи между магнитной подсистемой и электронами проводимости. Угол наклона линейной зависимости, наблюдаемой после магнитного превращения, уменьшается с ростом концентрации железа [8, 14, 15].

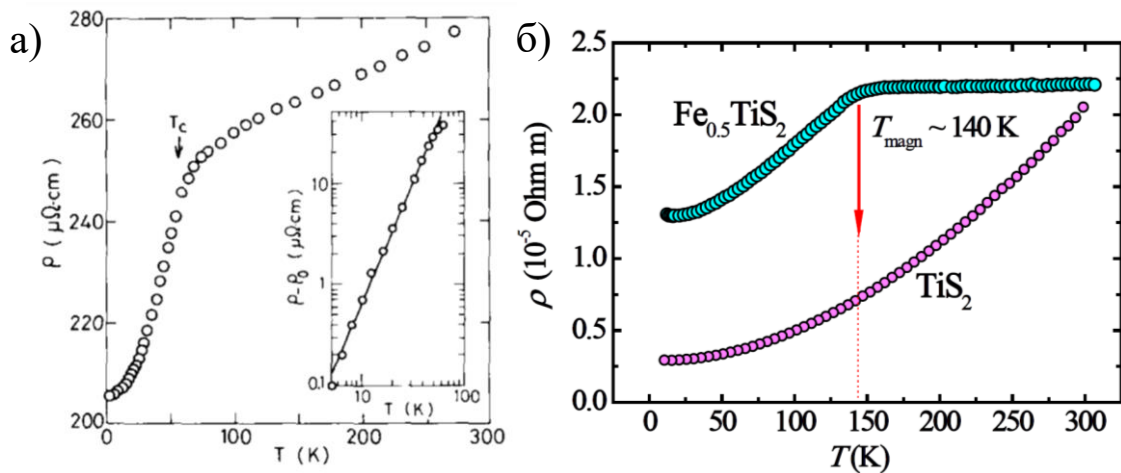


Рисунок 1.5 – Температурные зависимости электрического сопротивления а) для соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_2$ [14], б) для соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ и матрицы TiS_2 [15]

В случае соединений Fe_xTiSe_2 картина несколько сложнее, так как на температурной зависимости электрического сопротивления матрицы TiSe_2 в области температур $\sim 165 \text{ K}$ наблюдается аномалия, связанная с образованием соразмерной волны зарядовой плотности (ВЗП). Это явление заключается в перераспределении электронной плотности в результате периодического смещения ионов из положения равновесия, при этом новый период кристаллической решётки соразмерен с параметрами решётки до перехода. Внедрение железа подавляет переход в состояние с ВЗП, однако при очень маленьких концентрациях $x < 0.1$ подавление неполное, зависимости имеют сложный вид [16]. Дальнейшее увеличение кон-

центрации железа, согласно работе [17], приводит к полному подавлению ВЗП и характерному для металлов росту электрического сопротивления с увеличением температуры (см. рисунок 1.6). Однако при концентрации $x = 0.5$ на закалённом образце в области 165 К наблюдается аномалия, которая может быть связана как с магнитным фазовым переходом, так и с возвращением перехода в состояние с ВЗП.

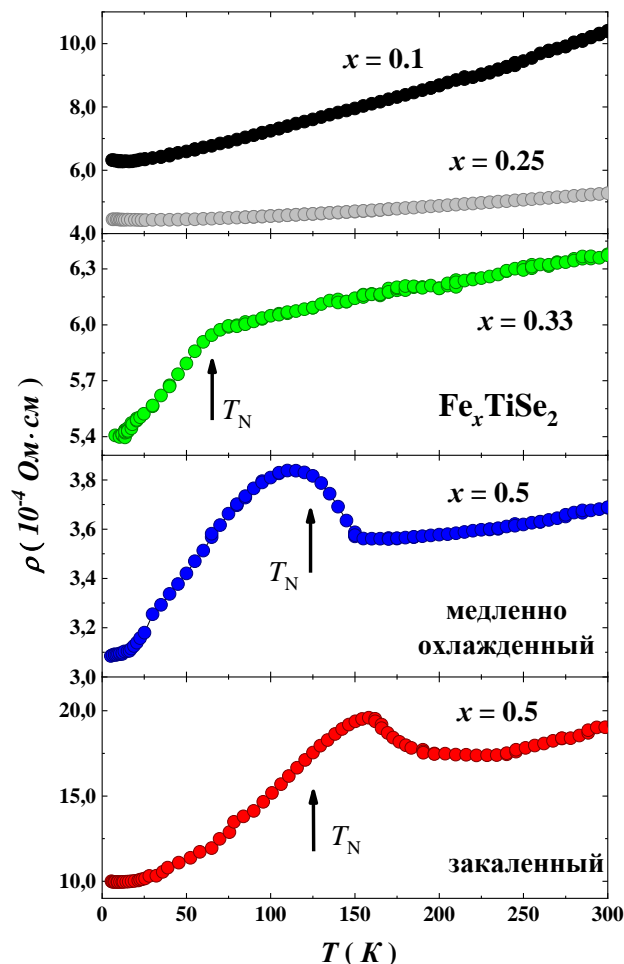


Рисунок 1.6 – Температурные зависимости электрического сопротивления соединений Fe_xTiSe_2 , стрелкой указана температура магнитного упорядочения [17]

Магнетизм соединений Fe_xTiCh_2 принято связывать с наличием ионов Fe^{2+} , поскольку сама матрица TiCh_2 является парамагнетиком Паули. В итоге мы получаем естественный аналог многослойных магнитных структур, в которых наблюдается множество интересных магнитных и электрических свойств [18].

Обменное взаимодействие ионов железа, в основном, связывают с двумя конкурирующими друг с другом косвенными механизмами, поскольку расстояние между ионами железа внутри Ван-дер-Ваальсовых щелей слишком велико для прямого обмена. Первым

является сверхобменное взаимодействие через немагнитные атомы халькогена, которое возникает из-за гибридизации $3d$ -состояний железа с p -состояниями халькогена. Вторым считают $s-d$ взаимодействие через электроны проводимости типа РККИ, так как, в целом, поведение соединений металлическое. При этом из-за квазидвумерного движения электронов поэтому предполагается, что РККИ доминирует в слое, а сверхобмен определяет относительное расположение моментов между слоями.

Основную динамику изменения магнитных свойств с ростом концентрации x железа в соединениях Fe_xTiS_2 удобно рассмотреть при помощи магнитной фазовой диаграммы (см. рисунок 1.7) из работы [3].

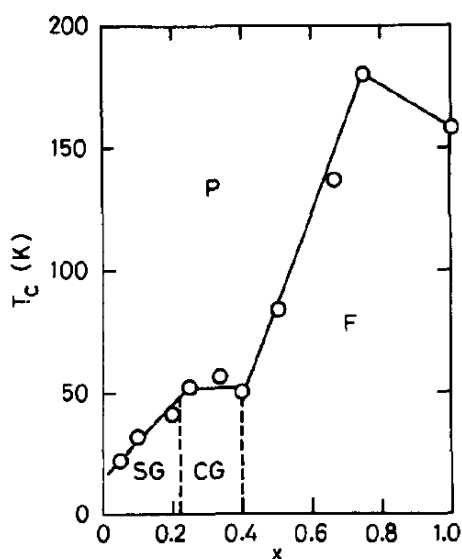


Рисунок 1.7 – Магнитная фазовая диаграмма для соединений Fe_xTiS_2 , в которой введены обозначения: P – парамагнитное состояние; SG – состояние спинового стекла; CG – состояние кластерного стекла; F – преобладание ферромагнитного состояния, T_c – температура соответствующего фазового перехода [3]

При малых концентрациях железа $x \leq 0.2$ ниже соответствующих температур «замерзания» формируется состояние спинового стекла – когда все атомные магнитные моменты имеют случайное направление, которое не изменяется со временем. При концентрации $0.2 \leq x \leq 0.4$ реализуется состояние кластерного стекла. Это состояние полностью аналогично спиновому стеклу, лишь с тем отличием, что вместо атомных моментов выступают микроскопические области (кластеры) с ферромагнитным упорядочением. Далее по концентрации ($0.4 \leq x \leq 1$), согласно [3], идёт преобладание ферромагнитного состояния. В итоге можно отследить следующую динамику: с ростом концентрации железа увеличивается температура магнитного фазового перехода и порядок в магнитной подсистеме (SG – нет порядка, CG – ближний порядок, F – дальний порядок). Аналогичная динамика наблю-

дается и для системы Fe_xTiSe_2 , лишь с тем отличием, что при $x < 0.25$ наблюдается состояние типа спинового стекла, а при концентрациях $0.25 \leq x \leq 0.66$ антиферромагнитное состояние [6, 19]

Следует отметить, что магнитная фазовая диаграмма для системы Fe_xTiS_2 требует детального пересмотра в области F, так как она не верна для концентраций $0.5 \leq x \leq 0.66$. В работе [20] при помощи данных нейтронной дифракции однозначно установлено, что соединение $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ является антиферромагнетиком с температурой магнитного упорядочения ~ 140 К, а проведённый в работе [6] анализ позволяет предположить, что область $0.5 < x \leq 0.66$ обладает ферромагнитными свойствами.

1.3 Структура, электрические и магнитные свойства соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$

В данном разделе представлены основные результаты детальных исследований, проведённых в работах [2, 15, 20], которые наглядно демонстрируют, что состав матрицы играет важную роль в формировании магнитных и электрических свойств $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$.

При замещении серы на селен симметрия соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ не изменяется, все соединения обладают моноклинной структурой с пространственной группой $I 2/m$, которая является сверхструктурой соответствующей матрицы $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ с параметрами элементарной ячейки $a = \sqrt{3}a_0$, $b \approx a_0$, $c = 2c_0$ и $\beta \approx 90^\circ$. Сверхструктура образуется за счёт упорядочения ионов железа в плоскости Ван-дер-Ваальсовых щелей. Величина объёма и параметров элементарной ячейки изменяется линейно, что характерно для однородного твёрдого раствора замещения (см. рисунок 1.8) [15].

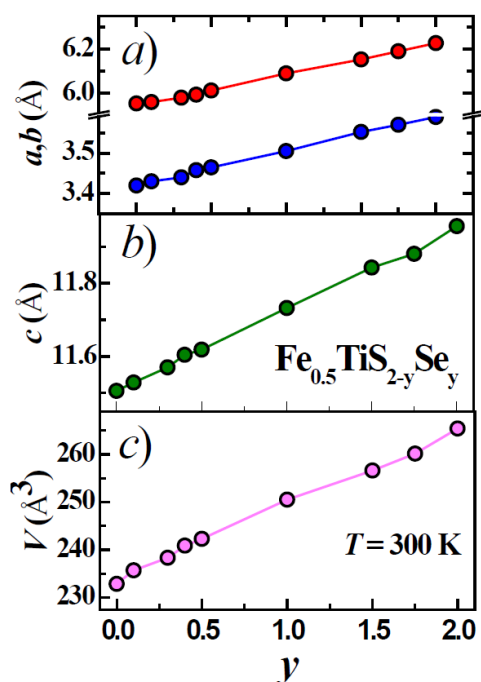


Рисунок 1.8 – Концентрационные зависимости объёма и параметров элементарной ячейки соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ из работы [15]

Изменение магнитных свойств при замещении серы на селен наглядно представлено на магнитной фазовой диаграмме, построенной в работе [15] в результате комплексного анализа измерений намагниченности, изобарной теплоёмкости, магнитосопротивления и нейтронной дифракции (см. рисунок 1.9).

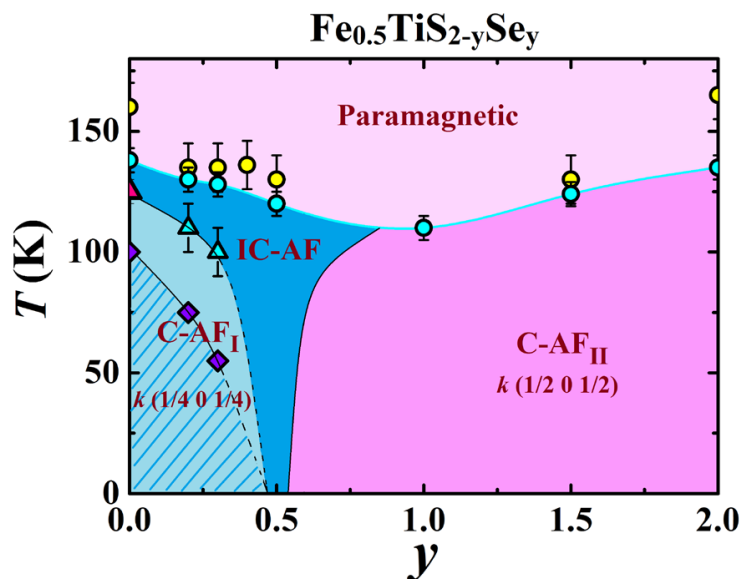


Рисунок 1.9 – Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$, на которой введены следующие обозначения: \bullet – T_N , определенная из зависимостей $\rho(T)$; \circ – T_N формирования несоизмерной антиферромагнитной структуры при $y \leq 0.5$ (IC-AF, $k = (\mu \ 0 \ \nu)$) и соразмерной удвоенной антиферромагнитной структуры (C-AF_{II}, $k = (0.5 \ 0 \ 0.5)$), определенная из зависимостей $M(T)$; \blacktriangle – T_N формирования соразмерной антиферромагнитной структуры (C-AF_I, $k = (0.25 \ 0 \ 0.25)$), определенная из зависимостей $M(T)$; \blacktriangle – T_N формирования соразмерной антиферромагнитной структуры (C-AF_I), определенная из зависимостей $C_p(T)$; \blacklozenge и штриховка – область индуцированных полем метастабильных состояний, определенная из анализа зависимостей $M(H)$, полученных при различных температурах [15]

Все соединения являются антиферромагнетиками с температурой магнитного упорядочения (107-140) К, минимальное значение приходится на состав $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSSe}$. ($y = 1$). При замещении серы на селен, в результате изменения межатомных расстояний, происходит изменение периода соразмерной антиферромагнитной структуры соединений (волнового вектора k). Это изменение происходит через несоизмерную антиферромагнитную структуру (см. рисунок 1.10), существование которой объясняет anomalous поведение температурной зависимости магнитной восприимчивости соединений богатых серой ($y \leq 0.5$) [2].

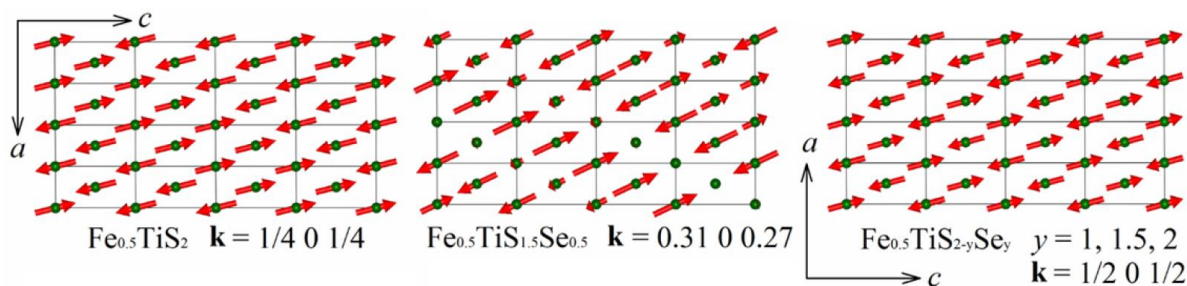


Рисунок 1.10 – Схематическая визуализация рассчитанных в работе [15] магнитных структур для соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$

В работе [2] показано, что внешнее магнитное поле может индуцировать в соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ метамагнитный фазовый переход. В случае образцов с небольшой концентрацией селена $y < 0.5$ переход имеет тип спин-флип и необратим, он сопровождается образованием метастабильного ферри/ферромагнитного состояния с большим значением коэрцитивной силы. Область существования метастабильного состояния изображена на магнитной фазовой диаграмме штриховкой. При увеличении концентрации селена переход изменяет тип на спин-флоп и становится обратимым. Это указывает на изменение соотношения между энергией магнитокристаллической анизотропии и энергией междоузельного обменного взаимодействия при замещении серы на селен.

Температурные зависимости электрического сопротивления $\rho(T)$ для соединений с $y \neq 1$ демонстрируют металлический характер при низких температурах и изменение наклона кривой в области температуры магнитного упорядочения (рисунок 1.11). Наличие аномалии около температуры магнитного упорядочения позволяет предположить, что взаимодействие электронов с магнитной подсистемой существенно. Сопротивление соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSSe}$ ($y = 1$) имеет неметаллический вид во всём температурном диапазоне, что может быть связано с уменьшением длины свободного пробега электронов из-за смешивания серы и селена, имеющих разные размеры и электроотрицательность [2].

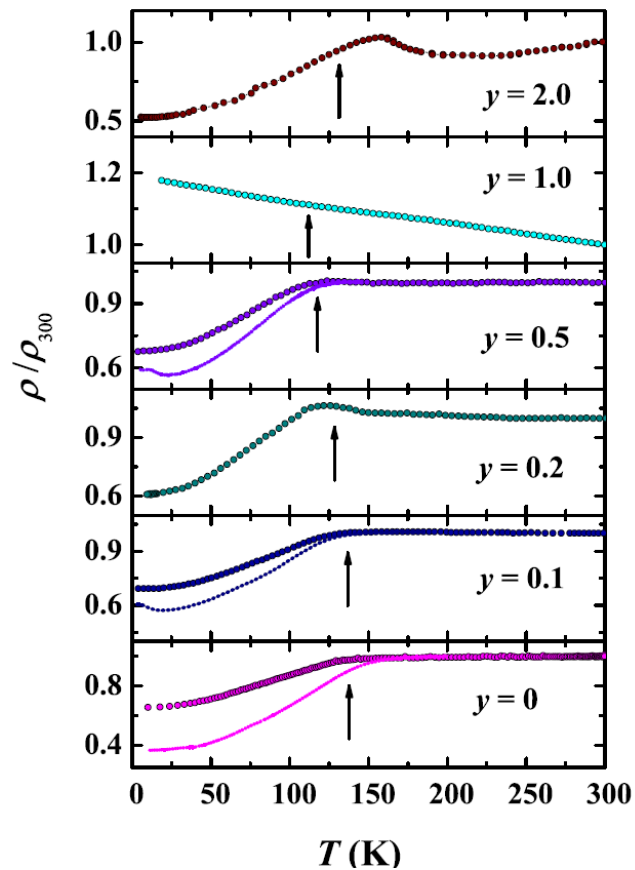


Рисунок 1.11 – Температурные зависимости электрического сопротивления соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ в нулевом поле (символы) и в поле с напряжённостью $H = 100$ кЭ (пунктирные линии) из работы [2]

На рисунке 1.11 видно, что величина электрического сопротивления соединений с $y \leq 0.5$ в внешнем магнитном поле с напряжённостью $H = 100$ кЭ ниже чем без поля. Максимальная разница достигается при температурах около 20 К. Величина напряжённости внешнего магнитного поля превышает значение критического поля спин-флип перехода, поэтому такое поведение свидетельствует о наличии магнитного вклада в электрическое сопротивление, который связан с образованием запрещённой зоны из-за установления антиферромагнитного упорядочения [2].

2 ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ

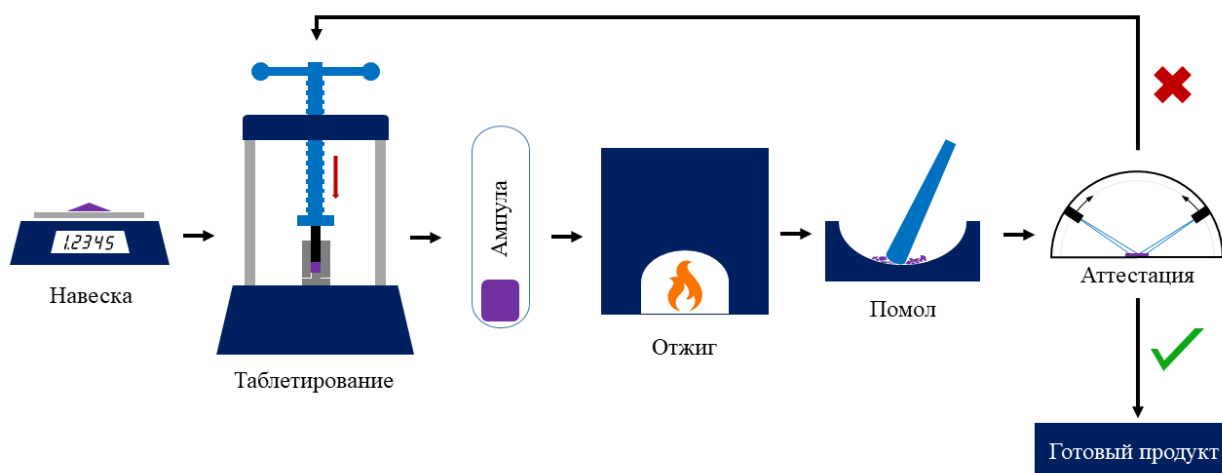
Из анализа литературных данных можно сделать вывод, что магнитные и электрические свойства соединений $\text{Fe}_x\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ очень чувствительны к изменениям по катионной и анионной подрешётке. При этом соединения богатые серой ($y < 0.5$) обладают как наиболее интересным набором свойств, так и возможностью увеличить концентрацию железа существенно выше чем $x = 0.5$. Поэтому **целью** данной работы является синтез соединений $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x > 0.5$) и изучение изменений, возникающих в их структуре, электрических и магнитных свойствах при увеличении концентрации железа. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- 1 Синтезировать соединения $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x > 0.5$) твердофазным методом.
- 2 Аттестовать полученные соединения и изучить их кристаллическую структуру.
- 3 Измерить температурные и полевые зависимости намагниченности.
- 4 Измерить температурные зависимости электрического сопротивления.
- 5 Проанализировать полученные данные

3 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1 Синтез образцов

Для синтеза поликристаллических соединений $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x = 0.66, 0.75, 0.85$) был использован метод твердофазного синтеза. Он основан на использовании реакций, в которых хотя бы один из реагентов находится в твёрдом агрегатном состоянии. Преимущество этого метода заключается в доступности используемого оборудования, так как нет необходимости плавить тугоплавкие компоненты. На рисунке 3.1 представлена схема твердофазного синтеза, использованная в данной работе. Разбиение на стадии необходимо для контроля состава получаемых продуктов.



Стадия 1: Навеска = $\text{Ti} + \text{S} + \text{Se}$, Готовый продукт = $\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$

Стадия 2: Навеска = $\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3} + \text{Fe}$, Готовый продукт = $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ $x = 0.5$ и 0.66

Стадия 3: Навеска = $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3} + \text{Fe}$, Готовый продукт = $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ $x = 0.75$ и 0.85

Рисунок 3.1 – Схема реализации метода твердофазного синтеза, использованная в данной работе. Красный крестик – продукт не прошёл аттестацию, зелёная галочка – продукт прошёл аттестацию

На первой стадии с помощью аналитических весов навешивают необходимое количество особо чистых (чистота не менее 99.98 %) элементов титана, серы и селена. Далее их смешивают и запрессовывают в таблетки при давлении около ста атмосфер, помещают в эвакуированную кварцевую ампулу. Ампулу помещают в холодную печь с температурным режимом, представленным на рисунке 3.2а. После двухнедельной выдержки ампулу достают из горячей печи с закалкой. Полученный продукт перетирают в агатовой ступке и, если он не проходит аттестацию (см. рисунок 3.1), то его отправляют в печь на гомогенизационный отжиг (см. рисунок 3.2б). Длительность выдержки при температурах 220 °С, 400

°C и 600 °C составляет 24 часа, такой режим позволяет избежать взрыва ампулы при вскипании серы и селена. Температура 800 °C выбрана исходя из результатов работ [21, 22], при наличии избытка халькогена она позволяет получать составы $Ti_{1+x}(S,Se)_2$ ($x \approx 0.01$).

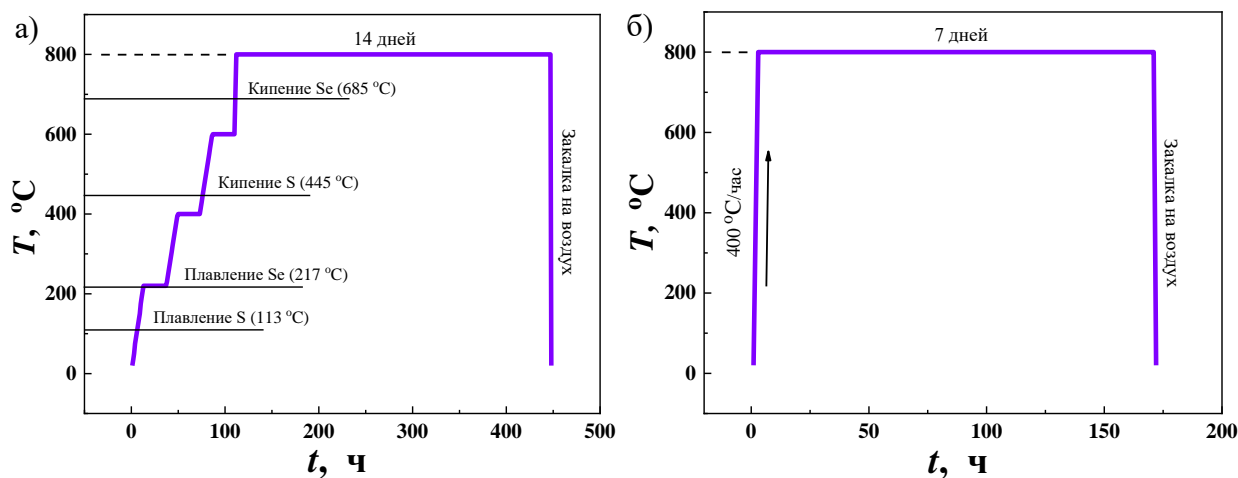


Рисунок 3.2 – Температурный режим печи а) при первом отжиге запрессованной навески, соответствующей формуле $TiS_{1.7}Se_{0.3}$, б) при гомогенизационном отжиге.

На второй стадии синтез проходит так же, как и на первой стадии, но в качестве навески используют прошедший аттестацию порошок из матрицы $TiS_{1.7}Se_{0.3}$ и порошок особо чистого железа. Если концентрация железа $x \leq 0.66$, то вторая стадия является последней. В случае навески большего количества железа, например, $Fe_{0.75}TiS_{1.7}Se_{0.3}$ даже после серии из четырёх гомогенизационных отжигов образец остаётся двухфазным (см. раздел 4.1, рисунок 4.1). Поэтому было принято решение модифицировать классическую методику в две стадии. Для этого синтез проводится в три стадии: на первых двух стадиях получают соединение $Fe_{0.5}TiS_{1.7}Se_{0.3}$, а на третьей повторяют внедрение железа до требуемой концентрации, то есть в качестве навески используется порошок соединения $Fe_{0.5}TiS_{1.7}Se_{0.3}$ и порошок особо чистого железа. В таком случае образец получается однофазным (см. раздел 4.2, рисунок 4.3).

3.2 Аттестация и уточнение кристаллической структуры

Для качественного фазового анализа и уточнения параметров кристаллической структуры полученных соединений использовали метод порошковой рентгеновской дифракции в геометрии по Бреггу-Брентано на отражение (см. рисунок 3.3).

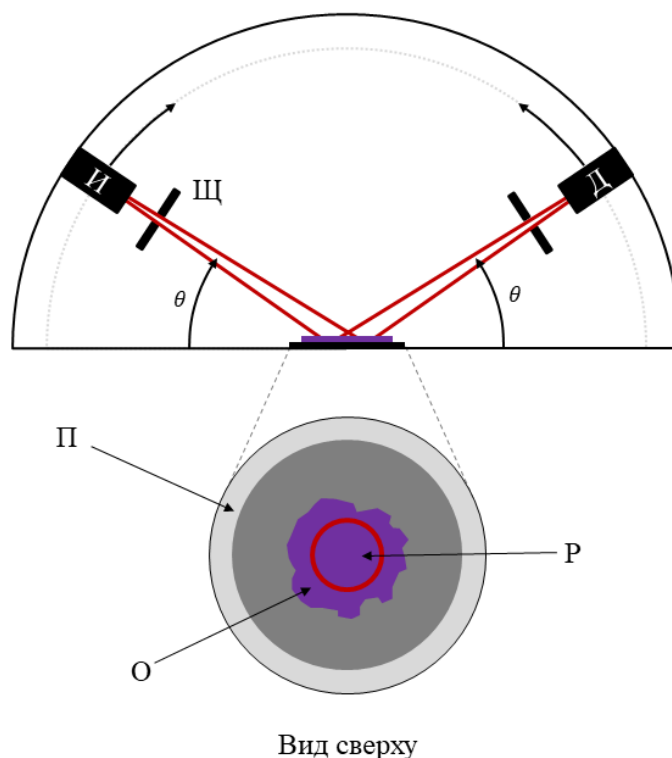


Рисунок 3.3 – Геометрия съёмки рентгеновской дифракции по Бреггу-Брентано на отражение. И – рентгеновская трубка с монохроматором, Щ – цели для коллимации пучка, Д – детектор рентгеновского излучения, П – подложка, О – образец в виде тонкого слоя порошка, Р – рабочая область, в которую падает пучок

Дифрактограммы снимали с помощью порошкового дифрактометра Bruker D8 Advance в K_{α} излучении меди при комнатной температуре. Диапазон углов $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ с шагом 0.01° время экспозиции на каждой точке составляла 5 секунд. Для регистрации дифракции использовали позиционно-чувствительный детектор LYNXEYE.

Полученные данные анализировали сначала в программе DIFFRAC.EVA с встроенной картотекой PDF-2 на предмет наличия чистого железа и оксидов, затем в программном пакете FullProf [23] для уточнения кристаллической структуры по методу Ритвельда. В качестве критериев правильности выбранной модели использовали согласие с литературными данными для родственных соединений и структурный брэгговский фактор R_B :

$$R_B = \frac{\sum_i |I_{obs}^i - I_{calc}^i|}{\sum_i I_{obs}^i}, \quad (3.1)$$

где I_{obs}^i и I_{calc}^i – экспериментальные и расчётные значения интегральной интенсивности для i -го брэгговского отражения.

3.3 Измерение электросопротивления

Температурные зависимости электрического сопротивления измеряли при помощи 4-х контактного метода на постоянном токе. Принципиальная схема этого метода изображена на рисунке 3.4.

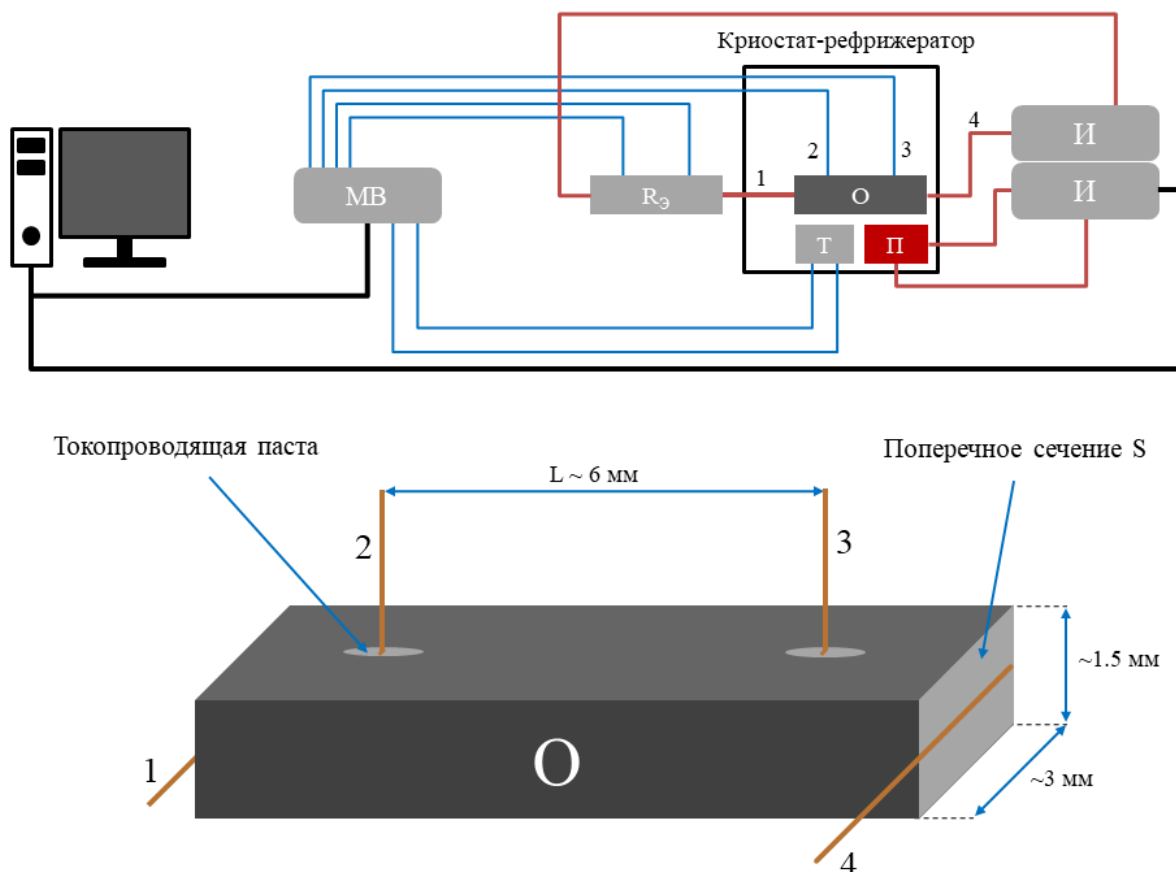


Рисунок 3.4 – Принципиальная схема 4-х контактного метода на постоянном токе. МВ – многоканальный вольтметр, И – источник постоянного тока, R_3 – эталонное сопротивление, Т – термодатчик, П – печка, О – образец

Непосредственно перед измерениями электросопротивления вытачивают образец в форме параллелепипеда и измеряют его геометрические размеры. Затем, при помощи токопроводящей пасты на торцы прикрепляют контакты 1 и 4, а на одну из поверхностей вдоль линии тока зондовые контакты 2 и 3 с малой площадью. После измерения расстояния L между зондами, подготовленный к измерениям образец приклеивают на диэлектрическую подложку и располагают на штке с нагревателем, позволяющим контролировать скорость охлаждения и терморезистором для измерения температуры.

Свободные концы контактов 1, 2, 3 и 4 припаивают свинцовым припоем к клеммам на штке, затем штку погружают в вертикальную шахту криостата рефрижератора CryoFree 204 с рабочим диапазоном температур от 4.6 К до 300 К. Через эталонное сопротивление и

омические контакты 1 и 4 пропускают одинаковый постоянный ток. Напряжение на образце и эталонном сопротивлении измеряют многоканальным цифровым вольтметром, поэтому сила тока в цепи определяется по известной величине эталонного сопротивления $R_э$ и измеренному на нём напряжению $U_э$. Величина удельного сопротивления образца рассчитывается с помощью значения площади S поперечного сечения образца по формуле:

$$\rho = \frac{R_э U_{обр} S}{U_э L}. \quad (3.2)$$

3.4 Измерение намагниченности

Измерения удельной намагниченности выполнены Шишкиным Д.А. в Институте физики металлов УрО РАН на вибрационном магнитометре 7407 VSM (Lake Shore Cryotronics, inc.) в диапазоне температур от 80 К до 1000 К и в полях до 17 кЭ.

Принципиальная схема вибрационного магнитометра представлена на рисунке 3.5. Образец намагничивается однородным магнитным полем, величину напряжённости которого контролируют при помощи датчика Холла. Намагниченный образец вибрирует с частотой 80 Гц возле системы из измерительных катушек, изменяя проходящий через катушки магнитный поток и возбуждая в них переменное напряжение. Амплитуда получаемого сигнала пропорциональна намагниченности образца. Для уменьшения шумов сигнал с измерительных катушек складывают с сигналом от вибратора при помощи синхронного детектора.

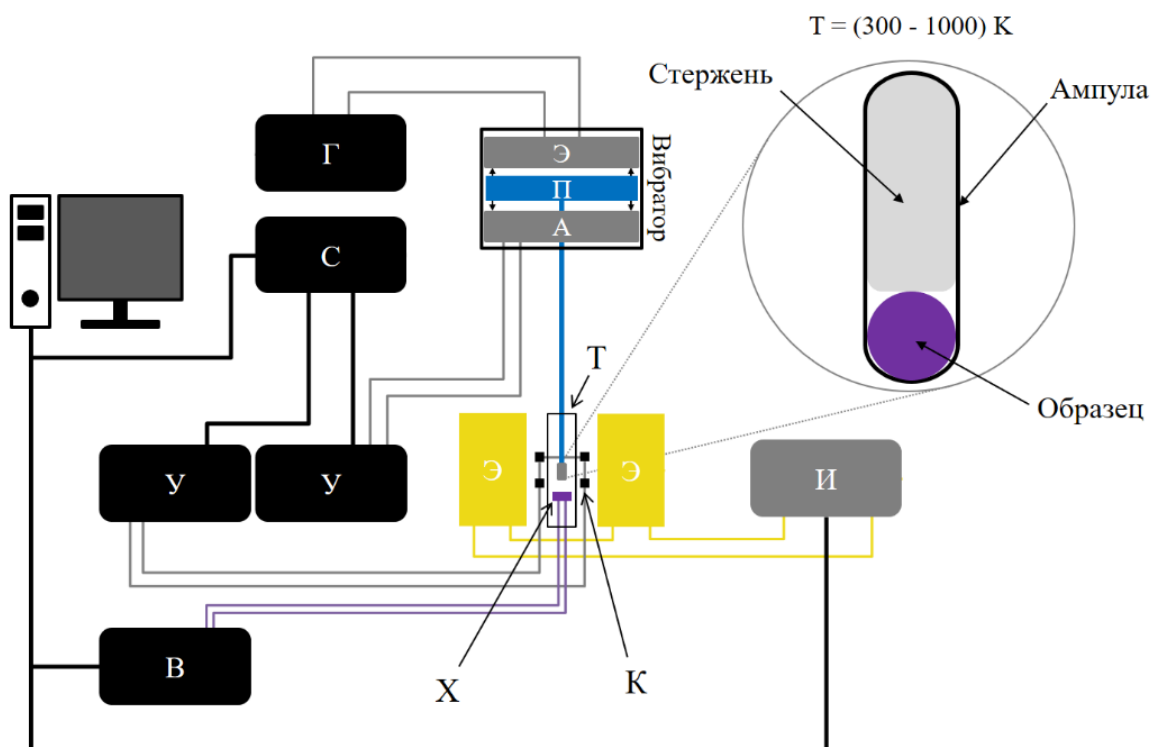


Рисунок 3.5 – Принципиальная схема вибрационного магнитометра. В – вольтметр, Х – датчик Холла и термопара, К – измерительные катушки, Э – электромагнит, Т – термостат, И – источник тока, А – катушка для измерения амплитуды колебаний, П – постоянный магнит, Г – генератор переменного напряжения, С – синхронный детектор, У – усилитель сигнала

Магнитная цепь является разомкнутой, поэтому перед измерениями образцу придают форму максимально приближенную к шару или эллипсоиду вращения. Образец правильной формы взвешивают, затем, в случае измерений при температурах ниже комнатных (80-300) К, образец приклеивают специальным клеем на кварцевый штوك, затем шток помещают в криостат. В случае измерений при температурах выше комнатных (300-1000) К образец помещают в маленькую кварцевую ампулу вместе с кварцевым стержнем, откачивают воздух и запаивают так, чтобы конец кварцевого стержня припаялся к концу ампулы (см. рисунок 3.5). Ампула приклеивается к штoku и благодаря кварцевому стержню образец колеблется вместе со штokом.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1 Особенности твердофазного синтеза соединений $\text{Fe}_x\text{Ti}(\text{S,Se})_2$

Чаще всего, атомы переходных металлов в матрицу дихалькогенидов титана внедряют при помощи метода твердофазных реакций в две стадии (см. раздел 3.1). Разделение на стадии позволяет контролировать качество состава матрицы TiCh_2 , а также избегать появления фаз типа M_{1-x}Ch , где M – внедряемый в матрицу переходный металл. В случае внедрения железа такой метод позволяет получить соединения $\text{Fe}_x\text{Ti}(\text{S,Se})_2$ с концентрацией железа $x \leq 0.66$ [6]. В случае навески $\text{Fe}_{0.75}\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ даже после серии из четырёх гомогенизационных отжигов (см. рисунок 3.2б), был получен двухфазный образец (см. рисунок 4.1). Основная фаза, согласно пространственной группе и полученным значениям параметров кристаллической решётки $a = 5.979 \text{ \AA}$, $b = 3.447 \text{ \AA}$, $c = 11.619 \text{ \AA}$, соответствует составу $\text{Fe}_{0.66}\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ [6]. Дополнительная фаза с параметром $a = 2.861 \text{ \AA}$ соответствует чистому железу в альфа модификации.

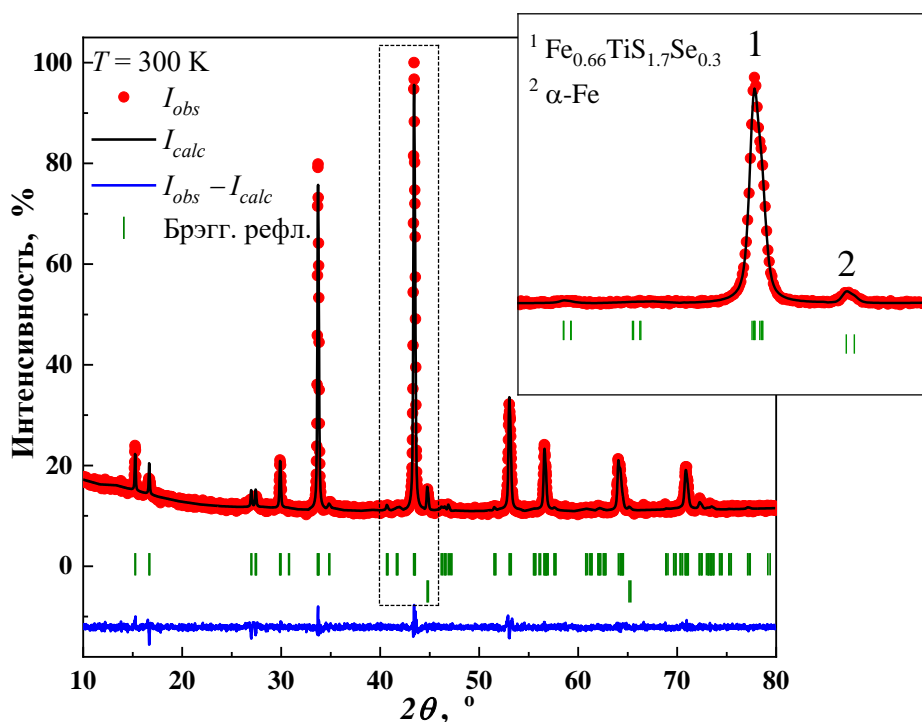


Рисунок 4.1 – Результаты рентгеновской дифракции с образца, полученного после четырёх гомогенизационных отжигов навески $\text{Fe}_{0.75}\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ полученной по методике в две стадии. I_{obs} – наблюдаемый профиль, I_{calc} – расчётный профиль, $I_{obs} - I_{calc}$ – разностная кривая, зелёные штрихи – позиции брэгговских рефлексов для пространственной группы $I2/m$ (верхний ряд) и $I\bar{m}3m$ (нижний ряд)

Дальнейший отжиг этой навески приводит к спеканию железного порошка в пластинки чистого железа с диаметром $\sim 1 \text{ мм}$. Эти пластинки не перетираются в ступке и, по-видимому, не реагируют с основной фазой, поэтому в данной работе была испробована и

отработана новая методика синтеза соединения $\text{Fe}_{0.75}\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ в три стадии. Данные порошковой рентгеновской дифракции подтверждают эффективность такой методики (см. рисунок 4.3). Модифицированная схема синтеза соединений $\text{Fe}_x\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$ изображена на рисунке 4.2, однако для полной картины необходимо знать как меняется граница растворимости железа в матрице $\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$ с замещением серы на селен.

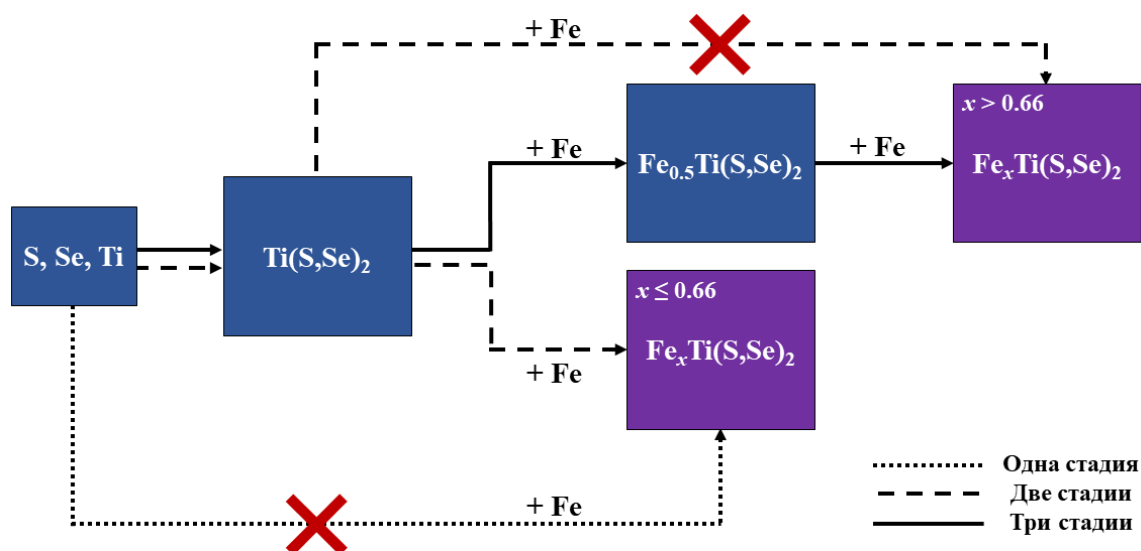


Рисунок 4.2 – Схема реализации твердофазного синтеза соединений $\text{Fe}_x\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$. Красный крестик – образец получится не однофазным

4.2 Кристаллическая структура $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$

На рисунке 4.3 представлены результаты рентгеновской дифракции для образцов $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ с концентрацией железа $x = 0.75$ и 0.85 , полученных по методике синтеза в три стадии. Видно, что образцы однофазны, так как все наблюдаемые рефлексы описаны.

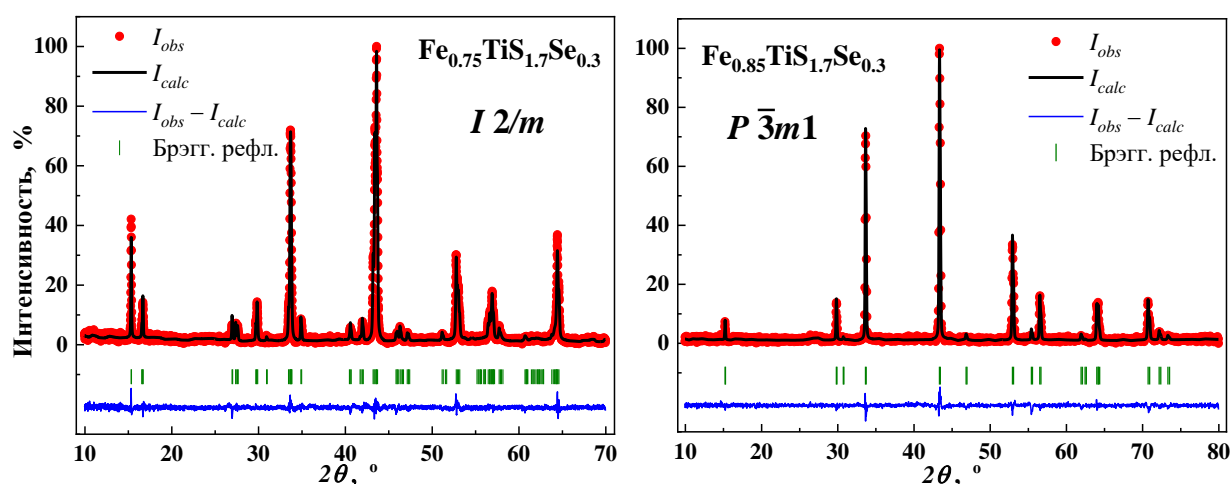


Рисунок 4.3 – Результаты рентгеновской дифракции для образцов $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x = 0.66$ и 0.75), I_{obs} – наблюдаемый профиль, I_{calc} – расчётный профиль, $I_{obs} - I_{calc}$ – разностная кривая, зелёные штрихи – позиции брэгговских рефлексов для пространственной группы $I 2/m$ (слева) и $P \bar{3}m1$ (справа)

Анализ полученных данных показывает, что все соединения $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x = 0.66, 0.75, 0.85$) принадлежат к слоистому структурному типу дефектного NiAs. Основное отличие в их структуре заключается в характере распределения железа внутри Ван-дер-Ваальсовых щелей (см. рис. 4.4). Соединения с $x = 0.66$ и 0.75 обладают упорядоченным расположением железа по позициям $2a$, также имеется небольшое количество железа в позиции $2d$, которое распределено случайным образом (его количество увеличивается с ростом x). За счёт упорядочения образуется моноклинная сверхструктура с пространственной группой $I2/m$. Элементарная ячейка этой сверхструктуры изображена на рисунке 4.4 синими линиями, её параметры равны: $a = \sqrt{3}a_0$, $b \approx a_0$, $c = 2c_0$, $\beta \approx 90^\circ$, где a_0 и c_0 – параметры гексагональной элементарной ячейки $\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$. В случае соединения $x = 0.85$ железо распределено по позициям $2a$ и $2d$ случайным образом, так что структура этого соединения совпадает с структурой матрицы. В итоге, с ростом концентрации железа наблюдается тенденция к увеличению беспорядка внутри Ван-дер-Ваальсовых щелей.

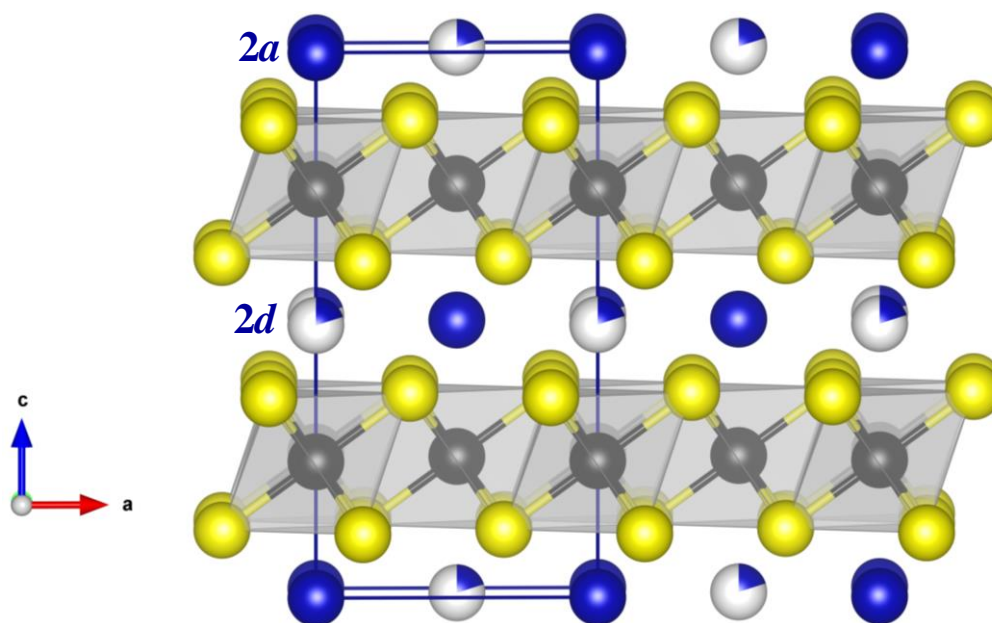


Рисунок 4.4 – Схема кристаллической структуры соединений $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x = 0.5, 0.66, 0.75, 0.85$). Черные сферы – титан, жёлтые – сера/селен, синие ($2a$) и бело-синие ($2d$) – железо, синими линиями выделена моноклинная элементарная ячейка с пространственной группой $I2/m$

На рисунке 4.5 изображены концентрационные зависимости объёма V и параметров a, b, c элементарной ячейки $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$, выраженные через объём V_0 и параметры $a_0 = a / \sqrt{3}$, $b_0 = b$, $c_0 = c / 2$ соответствующие матрице $\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$. Данные для соединения с $x = 0.5$ взяты из работы [15]. Можно заметить, что с ростом концентрации железа параметры a_0 и

c_0 изменяются нелинейно, что по-видимому связано с разрушением моноклинной сверхструктуры. Несмотря на это, характер изменения объёма элементарной ячейки линейный, при увеличении концентрации железа примерно в полтора раза (переход от соединения с $x = 0.5$ к $x = 0.85$) объём увеличивается примерно на 1%.

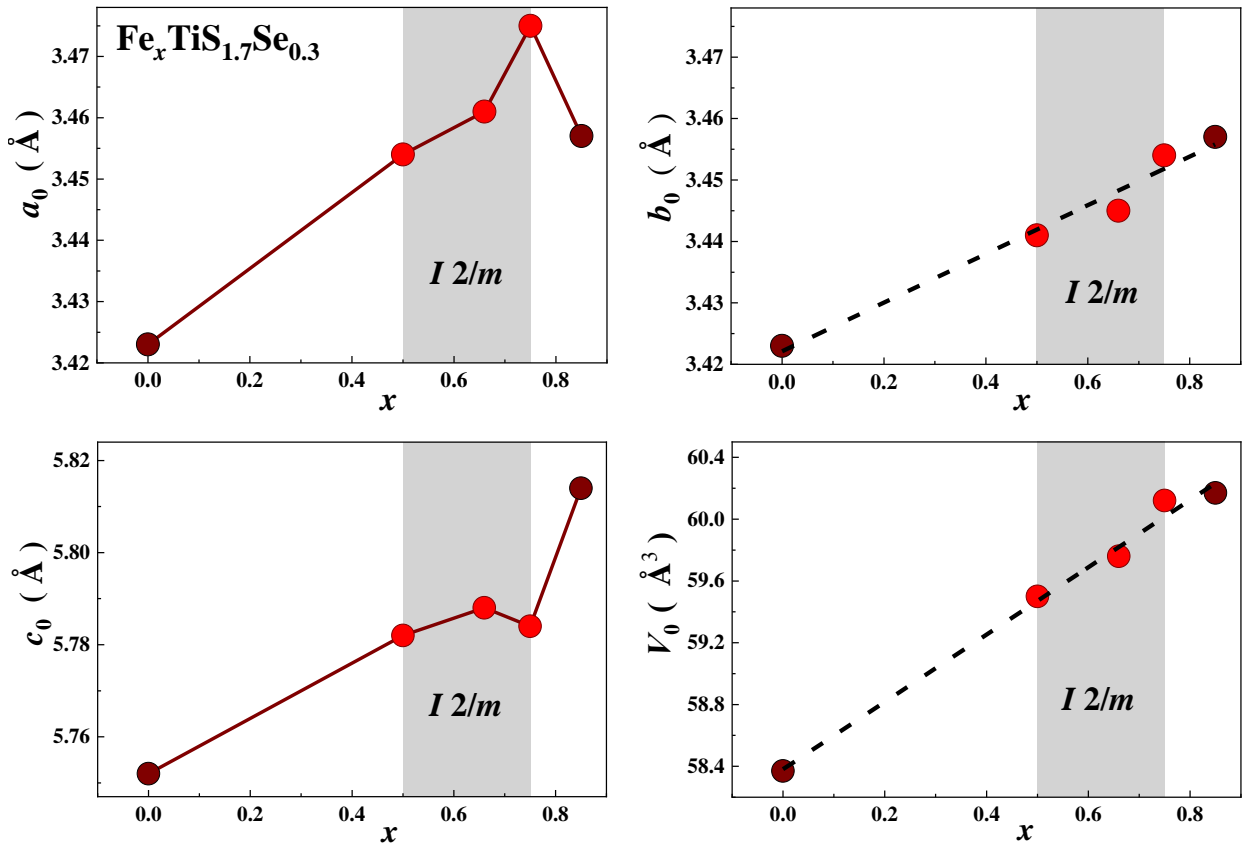


Рисунок 4.5 – Концентрационные зависимости объёма и параметров элементарной ячейки соединений $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$, выраженные через параметры, соответствующие матрице. Тёмно-красные символы принадлежат к пространственной группе $P \bar{3}m1$, светло-красные символы и вся серая область принадлежат к пространственной группе $I 2/m$. Данные для соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ взяты из работы [15]

4.3 Магнитные свойства $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$

На рисунке 4.6 представлены температурные и полевые зависимости удельной намагниченности для соединений $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x = 0.66, 0.75, 0.85$), полученные при температурах ниже комнатной.

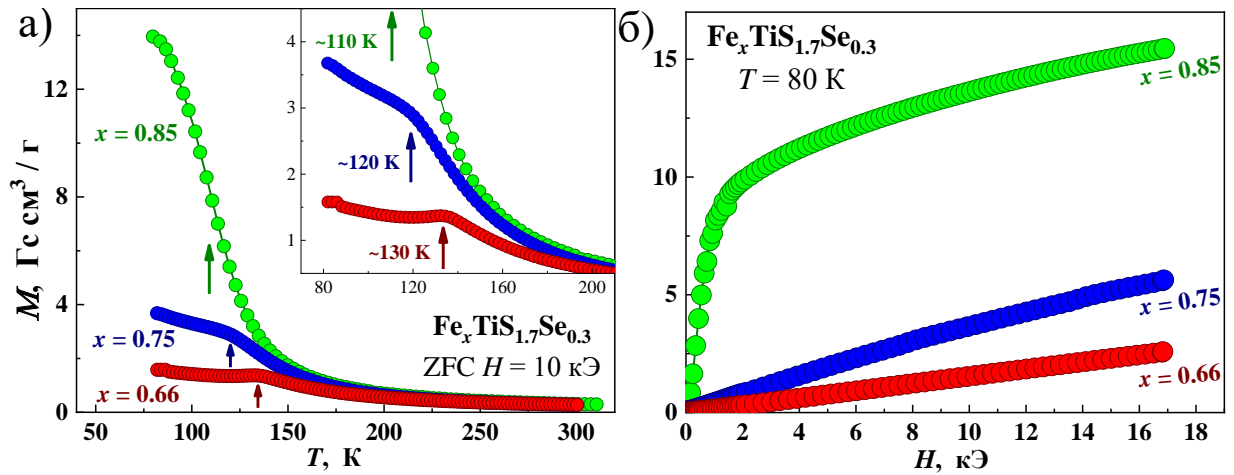


Рисунок 4.6 – Результаты измерений удельной намагниченности M соединений $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x = 0.66, 0.75, 0.85$), полученные при температурах от 80 К до 300 К, а) температурные зависимости удельной намагниченности во внешнем магнитном поле с напряжённостью $H = 10$ кЭ, после охлаждения в нулевом магнитном поле; б) полевые зависимости удельной намагниченности при температуре $T = 80$ К. Стрелкой указана температура магнитного упорядочения

Для определения величины температуры магнитного упорядочения использовали первую производную намагниченности по температуре. На рисунке 4.7, для примера, представлена температурная зависимость dM/dT для соединения $\text{Fe}_{0.85}\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$. Полученные подобным образом значения указаны на рисунке 4.6 стрелкой.

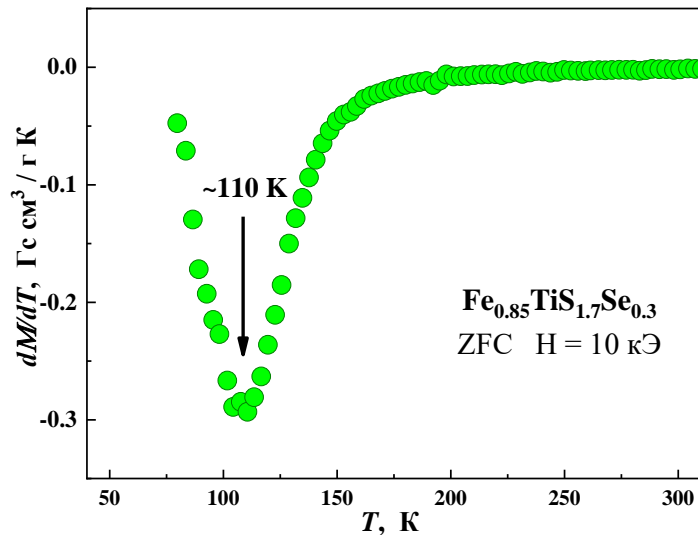


Рисунок 4.7 – Зависимость производной dM/dT от температуры для соединения $\text{Fe}_{0.85}\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$

Температурная зависимость намагниченности соединения $x = 0.85$ характерна для ферримагнитного и ферромагнитного состояния, температура магнитного упорядочения

составляет ~ 110 К. Для дальнейшего уточнения магнитного состояния этого соединения полевою зависимостью удельной намагниченности пересчитали в значениях магнитного момента, локализованного на железе и при помощи линейной экстраполяции из больших полей (от 14 кЭ до 17 кЭ) получили значение этого момента в насыщении, оно составило ~ 0.4 μ_B (см. рис. 4.8).

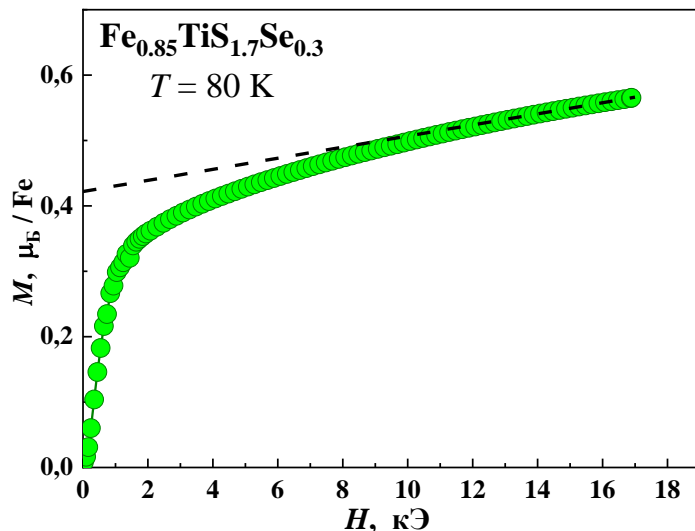


Рисунок 4.8 – Полевая зависимость удельной намагниченности для соединения $Fe_{0.85}TiS_{1.7}Se_{0.3}$, выраженная в значениях магнитного момента, локализованного на железе

Из данных порошковой нейтрографии известно, что локализованный на ионе железа магнитный момент в родственных соединениях $Fe_{0.5}TiS_2$ и $Fe_{0.5}TiSe_2$ составляет (2.9 ± 0.1) μ_B и (2.98 ± 0.05) μ_B соответственно [20, 24]. Полученное для $Fe_{0.85}TiS_{1.7}Se_{0.3}$ значение 0.4 μ_B гораздо меньше, поэтому можно предположить, что в этом соединении имеется несколько компенсирующих друг друга магнитных подрешёток, то есть оно находится в ферримагнитном состоянии.

Имеющиеся данные не позволяют хоть сколько-нибудь однозначно судить о магнитном состоянии соединений с $x = 0.66$ и 0.75 , поскольку характерный для антиферромагнетиков излом сильно размыт, а при охлаждении ниже этого излома наблюдается рост намагниченности. Для соединения $Fe_{0.5}TiS_{1.7}Se_{0.3}$ ($x = 0.5$) известно, что при температуре ~ 130 К в нём устанавливается антиферромагнитное упорядочение [15], поэтому будем предполагать, что магнитное состояние соединений с $x = 0.66$ и 0.75 является некоторым промежуточным между ферримагнитным и антиферромагнитным. Для дальнейших выводов необходимо провести дополнительные магнитометрические измерения и эксперимент по дифракции нейтронов.

С увеличением концентрации железа от $x = 0.5$ до $x = 0.85$ (увеличение в 1.7 раз) наблюдается уменьшение температуры магнитного упорядочения от 130 К до 110 К. Для

сравнения, в системе Fe_xTiS_2 при увеличении концентрации железа от $x = 0.25$ до $x = 0.5$ (увеличение в 2 раза) температура магнитного упорядочения увеличивается от 50 К до 140 К. Данная тенденция наблюдается в системе Fe_xTiS_2 ($x \leq 0.5$) несмотря на увеличение объёма элементарной ячейки и изменение типа распределения железа внутри Ван-дер-Ваальсовых щелей (см. раздел 1.2). Поэтому обнаруженное в системе $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ уменьшение температуры магнитного упорядочения оказывается очень неожиданным.

Объяснением такой динамики может стать предположение о наличии неполного разделения железа и титана по катионным слоям (перемешивание железа и титана), подобное явление ранее наблюдалось в соединении $\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{S}_8$ с структурным типом дефектного NiAs [25]. Применительно к соединениям $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ наличие перемешивания железа и титана будет означать, что железо внедряется как в Ван-дер-Ваальсовы щели, так и в сэндвич, «выталкивая» при этом титан в щель. Из-за этого в слоях возникает дополнительный структурный беспорядок, который затрудняет движение электронов и, соответственно, косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости. Степень такого беспорядка по видимому, возрастает с увеличением концентрации внедряемого железа.

Также можно предположить, что переход от антиферромагнитного состояния в ферромагнитное при увеличении концентрации железа возникает именно благодаря перемешиванию. Ионы железа внутри Ван-дер-Ваальсовых щелей и внутри сэндвичей имеют разное окружение и, потому, могут обладать различной величиной и направлением магнитных моментов. Стоит отметить, что для прямого подтверждения предположения о наличии перемешивания необходимо провести эксперименты с применением дифракции нейтронов, так как рентгеновская дифракция не позволяет достаточно точно определить относительное распределение железа и титана из-за близости их атомных факторов рассеяния.

В заключение данного раздела рассмотрим поведение намагниченности соединений $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ в парамагнитной области (см. рис. 4.9). Для соединений с $x = 0.5, 0.66, 0.85$ в области температур (500-700) К на зависимостях наблюдается отклонение от закона Кюри-Вейсса. Видно, что характер данной аномалии сильно зависит как от концентрации железа, так и от режима нагрев/охлаждение. В работе [26] показано, что при температуре ~ 400 К в соединении $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ происходит структурный фазовый переход типа порядок-беспорядок, связанный с разупорядочением Ni в Ван-дер-Ваальсовых щелях. Поэтому кажется наиболее вероятным, что наблюдаемая в исследуемых соединениях аномалия связана с разупорядочением железа под действием тепловых флуктуаций. Также важно подчеркнуть, что исследуемые соединения были получены с закалкой от температур выше перехода (см. раздел 3.1), но, несмотря на это, в соединениях с $x = 0.5, 0.66$ и 0.75 присутствует моноклинная

сверхструктура (см. раздел 4.2). Это указывает на очень высокую подвижность железа даже при комнатных температурах.

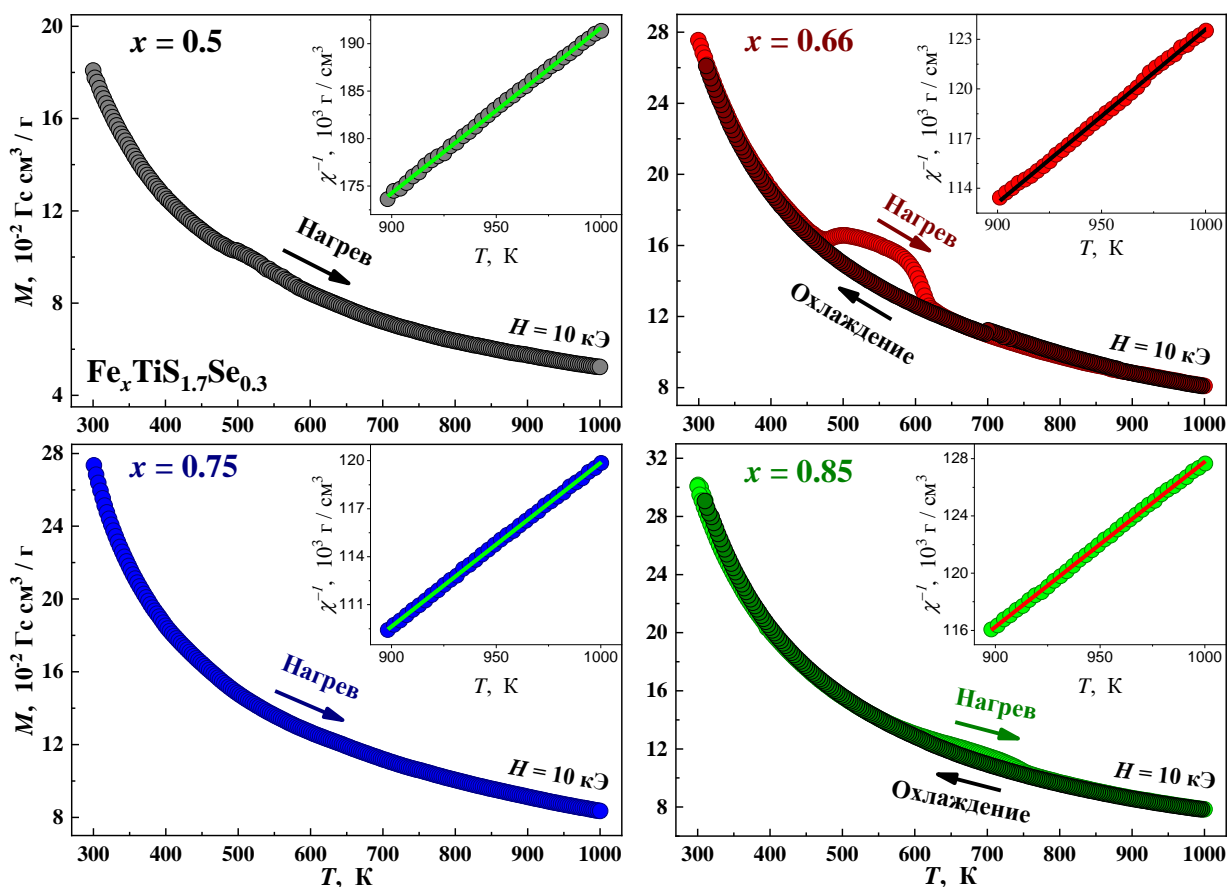


Рисунок 4.9 – Температурные зависимости удельной намагниченности для соединений $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x = 0.5, 0.66, 0.75, 0.85$), полученные в диапазоне температур от 300 до 1000 К, величина напряжённости внешнего магнитного поля составляла $H = 10$ кЭ, скорость изменения температуры 2 К в минуту

Для изучения состояния внедрённых в матрицу $\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ионов Fe^{2+} нами, с помощью обобщённого закона Кюри-Вейсса (формула 4.1), были проанализированы температурные зависимости обратной восприимчивости в области температур ниже и выше предполагаемого места расположения аномалии (см. вставки на рис. 4.9).

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (4.1)$$

где χ_0 – температурно-независимый вклад, в который входят диамагнетизм заполненных электронных оболочек и парамагнетизм Паули, C – постоянная Кюри, θ_p – парамагнитная температура Кюри, характеризующая среднее алгебраическое от суммы всех обменных взаимодействий, присутствующих в магнетике

Формулу 4.1, в случае пренебрежимо малого значения χ_0 , можно переписать в виде линейной зависимости:

$$\chi^{-1}(T) = \frac{1}{C}T - \frac{\theta_p}{C}. \quad (4.2)$$

Далее, используя аппроксимацию экспериментальной зависимости $\chi^{-1}(T)$ формулой 4.2, можно, предполагая матрицу «немагнитной», рассчитать значение эффективного магнитного момента (в магнетонах Бора), локализованного на ионе железа по формуле:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N\mu_B^2}}, \quad (4.3)$$

где k_B – постоянная Больцмана, N – концентрация магнитных атомов.

Полученные таким образом значения эффективного магнитного момента и парамагнитной температуры Кюри определены нами с точностью ± 0.4 μ_B и ± 5 К соответственно. Все результаты собраны в таблице 3, для соединения $Fe_{0.75}TiS_{1.7}Se_{0.3}$ в области температур (300-400) К данные отсутствуют, поскольку нам не удалось удовлетворительно описать зависимость $\chi(T)$ при помощи формулы 4.2. Вероятнее всего, это связано с упомянутым выше процессом разупорядочения железа в Ван-дер-Ваальсовых щелях.

Таблица 3 – Значения эффективного магнитного момента и парамагнитной температуры Кюри, полученные при помощи формул 4.2 и 4.3

Соединение	Область (300-400) К		Область (900-1000) К	
	μ_{eff} , μ_B	θ_p , К	μ_{eff} , μ_B	θ_p , К
$Fe_{0.5}TiS_{1.7}Se_{0.3}$	3.2	70	3.8	-101
$Fe_{0.66}TiS_{1.7}Se_{0.3}$	3.5	72	4.3	-179
$Fe_{0.75}TiS_{1.7}Se_{0.3}$	–	–	4.2	-168
$Fe_{0.85}TiS_{1.7}Se_{0.3}$	3.2	94	3.8	-106

Из данной таблицы видно, что значение всех эффективных моментов занижено по сравнению с значением $4.89 \mu_B$, которое соответствует высокоспиновому ($S = 2$, $g = 2$) состоянию иона Fe^{2+} в модели локализованных моментов. Это указывает на частичную делокализацию $3d$ -состояний железа вследствие их гибридизации с $3d$ -состояниями титана и p -

состояниями халькогена. Также можно заметить, что с ростом температуры знак парамагнитной температуры Кюри изменяется, то есть в системе имеются конкурирующие отрицательные и положительные обменные взаимодействия. Преобладание одного или другого типа взаимодействия, по-видимому, определяется состоянием структуры соединения.

4.4 Электрическое сопротивление $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$

На рисунке 4.5 изображены температурные зависимости электрического сопротивления соединений $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x = 0.5, 0.66, 0.75, 0.85$), данные для $x = 0.5$ взяты из работы [15]. Величина электрического сопротивления при комнатной температуре для всех соединений примерно одинакова и составляет $\rho_{300} \sim 2 \cdot 10^{-5}$ Ом·м.

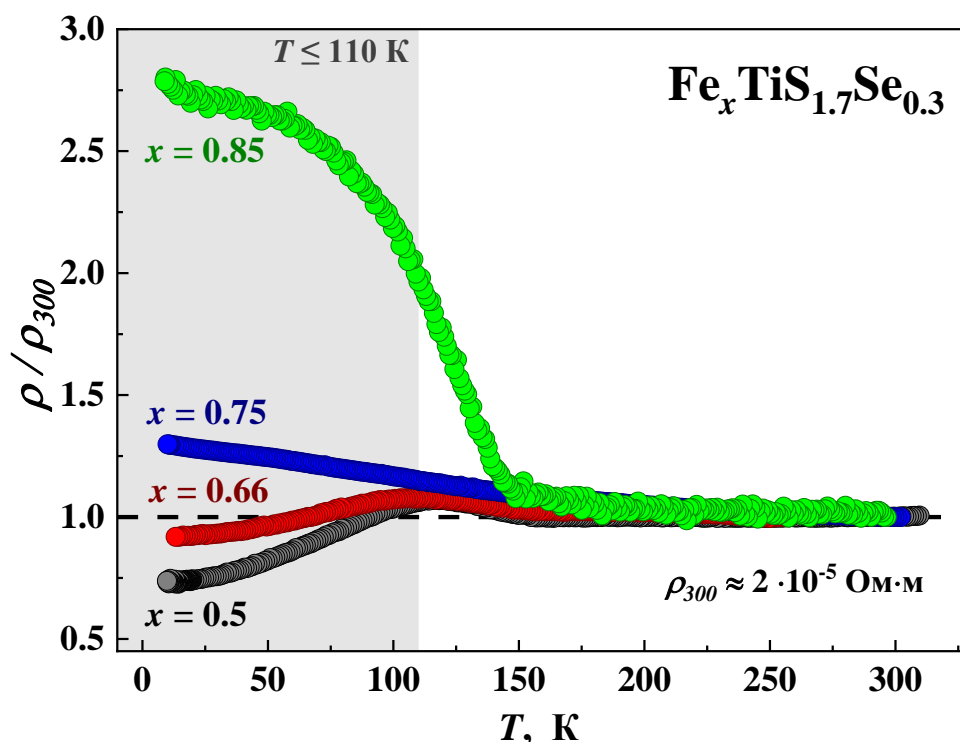


Рисунок – 4.5 Результаты измерений температурных зависимостей электрического сопротивления соединений $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$. Выделенная светло-серым цветом область соответствует магнитоупорядоченному состоянию всех соединений ($T \leq 110$ К)

Около температуры ~ 120 К для всех соединений наблюдается изменение характера зависимости $\rho(T)$ (для $x = 0.75$ наблюдается точка перегиба). Так как все соединения $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ ($x = 0.5, 0.66, 0.75, 0.85$) переходят в магнитоупорядоченное состояние вблизи этой температуры, можно предположить, что данные аномалии имеют магнитную природу. Также можно заметить, что у соединений с концентрацией железа $x \leq 0.66$ в магнитоупорядоченном состоянии электрическое сопротивление увеличивается с ростом температуры,

что характерно для металлов. Для соединений с $x > 0.66$ ситуация диаметрально противоположная, несмотря на то, что система $\text{Fe}_x\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) склонна к металлическому характеру зависимостей (см. раздел 1.2).

Монотонный рост сопротивления с охлаждением ниже температуры магнитного упорядочения может быть связан с двумя механизмами. Первый из них – образование щели в электронном спектре при установлении магнитного упорядочения. Щель образуется если периоды магнитной ячейки оказываются больше чем периоды кристаллической ячейки (антиферромагнетики и ферромагнетики). Величина такого магнитного вклада увеличивается пропорционально спонтанной намагниченности подрешёток. Второй механизм связан с «спиновым беспорядком», который возникает из-за беспорядочного расположения атомов с различными магнитными моментами. Величина сопротивления увеличивается пропорционально квадрату средней спонтанной намагниченности смешиваемых атомов [27].

На рисунке 1.11 видно, что вклад от образования щели в электронном спектре не приводит к неметаллическому характеру температурных зависимостей электрического сопротивления соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$. Также известно, что в данной системе отсутствует перемешивание атомов железа и титана, а значит и вклад от «спинового беспорядка». В случае соединения $\text{Fe}_{0.66}\text{TiS}_2$ из системы $\text{Fe}_{0.66}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$ вклад от образования щели играет ещё меньшую роль [6]. Поэтому, предполагая, что в соединениях $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ за рост сопротивления ниже температуры магнитного упорядочения ответственен «спиновый беспорядок», можно сделать вывод, что переход от металлического характера зависимостей к неметаллическому связан с увеличением степени перемешивания железа и титана.

Для подтверждения данных рассуждений необходимо провести дополнительные эксперименты по измерению температурных зависимостей электрического сопротивления в магнитном поле. Величина напряжённости магнитного поля должна быть выше чем критическое поле перехода в ферромагнитное состояние, таким образом можно убрать щель в электронном спектре и, соответственно, исключить влияние этого механизма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи классического метода твердофазного синтеза в две стадии было получено соединение $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ с $x = 0.66$, соединения с большей концентрацией железа $x = 0.75, 0.85$ удалось получить только по новой методике твердофазного синтеза в три стадии. Из анализа экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1 Соединения $\text{Fe}_x\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$ с концентрацией железа $x > 0.66$ нельзя получить классическим твердофазным методом в две стадии.

2 Структура соединений с $x = 0.66$ и 0.75 является моноклинной сверхструктурой исходной матрицы $\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$, которая образуется за счет упорядочения железа внутри Ван-дер-Ваальсовых щелей. Соединение с $x = 0.85$ изоструктурно матрице и потому не обладает таким упорядочением.

3 Увеличение концентрации железа в системе $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ приводит к переходу из антиферромагнитного состояния ($x = 0.5$) в ферромагнитное ($x = 0.85$). Составы с концентрацией железа $x = 0.66$ и 0.75 имеют более сложную магнитную структуру, которая, вероятно, соответствует промежуточному состоянию между антиферромагнитным и ферромагнитным. Температура магнитного упорядочения с увеличением концентрации железа от $x = 0.5$ до $x = 0.85$ уменьшается от 130 К до 110 К. Всё это может быть связано с увеличением степени перемешивания ионов железа и титана.

4 На зависимостях удельной намагниченности от температуры в парамагнитной области наблюдается отклонение от закона Кюри-Вейсса, которое может быть связано с разупорядочением железа в Ван-дер-Ваальсовых щелях.

5 Температурные зависимости электрического сопротивления соединений $\text{Fe}_x\text{TiS}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ с $x \leq 0.66$ и $x > 0.66$ ниже температуры магнитного упорядочения принципиально различны, что может быть связано с увеличением магнитного вклада, связанного со «спиновым беспорядком».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Чернозатонских Л. А., Артюх А. А. Квазидвумерные дихалькогениды переходных металлов: структура, синтез, свойства и применение // Успехи физических наук. – 2018. – Т. 188, № 1. – С. 4–30.
- 2 Baranov N. V., Selezneva N. V., Sherokalova E. M., Baglaeva Y. A., Ovchinnikov A. S., Tereshchenko, Gorbunov D. I., Volegov A. S., Sherstobitov A. A. Magnetic phase transition, metastable states, and magnetic hysteresis in the antiferromagnetic compounds $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ // *Physical Review B*. – 2019. – V. 100. – P. 024430.
- 3 Negishi H., Shoube A., Takahashi H., Ueda Y., Sasaki M., Inoue M. Magnetic properties of intercalation compounds M_xTiS_2 (M=3d Transition metal) // *Journal of magnetism and magnetic material*. – 1987. – V. 67. – P. 179–186.
- 4 Hibma T. Intercalation Chemistry. Structural Aspects of Monovalent Cation Intercalates of Layered Dichalcogenides // Academic Press, inc. – 1982. – P. 285–313.
- 5 Шуваев А. Т., Хельмер Б. Ю., Овсянников Ф. М., Голубь А. С., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. Определение типа координации железа в соединениях внедрения дисульфида титана с железом и литием методом EXAFS-спектроскопии // *Физика твёрдого тела*. – 1989. – Т. 31, № 1. – С. 304–306.
- 6 Selezneva N. V., Sherokalova E. M., Volegov A. S., Shishkin D. A., Baranov N. V. Crystal structure, magnetic state and electrical resistivity of $\text{Fe}_{2/3}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$ as affected by anionic substitutions // *Mater. Res. Express*. – 2017. – V. 4. – P. 106102.
- 7 Miyahara Y., Bando H., Ozaki H. Tunneling spectroscopy investigation of the CDW state in $\text{TiSe}_{2-x}\text{S}_x$ // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1996. – V. 8. – P. 7453–7461.
- 8 Inoue M., Hughes H. P., Yoffe A. D. The electronic and magnetic properties of the 3d transition metal intercalates of TiS_2 // *Advances in Physics*. – 1989. – V. 38, № 5. – P. 565–604.
- 9 Arnaud Y. Etude structurale des composés $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$ et $\text{Co}_{0.25}\text{TiSe}_2$ à cristaux maclés. Surstructures et degré d'ordre des lacunes // *J. Solid State Chem*. – 1981. – V. 36. – P. 151–160.
- 10 Takahashi T., Yamada O. Crystallographic and Magnetic Properties of the $\text{Cd}(\text{OH})_2$ Layer Structure Compound TiS_2 Containing Extra Iron // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1973. – V. 7. – P. 25–30.
- 11 Arnaud Y., Chevreton M., Ahouandjinou A., Danot M., Rouxel J. Etude Structurale des Composés M_xTiSe_2 (M = Fe, Co, Ni) // *J. Chemistry* 1976. – V. 18. – P. 9–15.
- 12 Martinez H., Matar S. F., Auriel C., Loudet M., Pfister-Guillouzo G. Electronic structure of intercalated metal disulfides ($\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$ and $\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$) studied by XPS and theoretical calculations // *J. Alloys and Compounds*. – 1996 – V. 245. – P. 30–39.

13 Martinez H., Matar S., Auriel C., Pfister-Guillouzo G. Electronic structure of intercalated metal disulfide ($\text{Fe}_{1/4}\text{TiS}_2$) studied by XPS and theoretical calculations // *J.El. Spectrosc. and Rel. Phen.* – 1997 – V. 87. – P. 19–30.

14 Negishi H., Koyano M., Ueda Y., Sasaki M., Inoue M. Electrical and thermal properties of intercalation compounds Fe_xTiS_2 // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1987. – V. 70. – P. 203–204.

15 Шерокалова Е. М. Влияние интеркаляции атомов $3d$ - и $4f$ -элементов на структуру и физические свойства дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп // Дис. Канд. физ.-мат. наук. – Екатеринбург. 2018.

16 Behera P, Sumit Bera, Patidar M. M., Ganesan V. Thermopower study of polycrystalline Fe intercalated TiSe_2 // *AIP Conference Proceedings.* – 2020. – V. 2265. – P. 030452.

17 Максимов В. И. Магнитные, электрические и тепловые свойства интеркалированного $3d$ -металлами диселенида титана // Дис. Канд. физ.-мат. наук. – Екатеринбург. 2006.

18 Креинес Н. М., Холин Д. И. Межслойное обменное взаимодействие в много-слойных магнитных системах Fe/Cr/Fe // *Физика низких температур.* – 2012. – Т. 38, № 9. – С. 1041–1052.

19 Huntley D. R., Sienko M. J., Hiebl K. Magnetic Properties of Iron-Intercalated Titanium Diselenide // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1984. – V. 52. – P. 233–243.

20 Baranov N. V., Sherokalova E. M., Selezneva N. V., Proshkin A. V., Gubkin A. F., Keller L., Volegov A. S. and Proskurina E. P. Magnetic order, field-induced phase transitions and magnetoresistance in the intercalated compound $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2013. – V. 25. – P. 066004.

21 Kukkonen C. A., Kaiser W. J., Logothetis E. M., Blumenstock B. J., Schroeder P. A., Faile S. P., Collela R., Gambold J. Transport and optical properties of $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$ // *Physical Review B.* – 1981 – V. 24. – P. 1691–1709.

22 Di Salvo F.J., Moncton D.E., Waszczak J.V. Electronic properties and superlattice formation in the semimetal TiSe_2 // *Physical Review B.* – 1976. – V. 14, № 10. – P. 4321–4328.

23 Rodriguez-Carvayal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B.* – 1993. – V. 192 – P. 55.

24 Селезнева Н. В., Баранов Н. В., Плещев В. Г., Мушников Н. В., Максимов В. И. Магнитное состояние и свойства интеркалированного соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ // *Физика твердого тела.* – 2011. – Т. 53, № 2. – С. 308–315.

25 Baranov N. V., Ibrahim P. N. G., Selezneva N. V., Gubkin A. F., Volegod A. S., Shishkin D. A., Keller L., Sheptyakov D., Sherstobitova E.A. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ chalcogenides ($X = \text{S}, \text{Se}; M = \text{Ti}, \text{Co}$) // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2015. – V. 27. – P. 286003.

26 Селезнева Н. В., Плещев В. Г., Баранов Н. В. Структурный фазовый переход типа порядок-беспорядок в системе интеркалированных атомов Ni в соединении $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ // *Физика твердого тела.* – 2014. – Т. 56, № 12. – С. 2293–2297.

27 Stankiewicz J., Bartolome' J. Spin Disorder Scattering in Magnetic Metallic Alloys // *Physical Review Letters.* – 2002. – V. 89, № 10. – P. 106602.