

Магнитное состояние интеркалированных соединений в системе Cr_xTiTe_2

© В.Г. Плещев, А.В. Королев*, Ю.А. Дорофеев*

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
620083 Екатеринбург, Россия

* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: Valery.Pleschov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 13 мая 2003 г.)

Исследованы температурные и полевые зависимости магнитных характеристик образцов дителлурида титана, интеркалированного хромом в широком диапазоне его концентраций, и проведены нейтронографические исследования для соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$. Обнаружено, что в зависимости от концентрации хрома в исследованной системе реализуются различные магнитные состояния. Анализ экспериментальных данных позволяет полагать, что взаимодействие между магнитными моментами ионов хрома носит преимущественно ферромагнитный характер и при увеличении концентрации хрома приводит к ферромагнитному поведению с ярко выраженным явлением магнитного гистерезиса. Оценены значения магнитных моментов ионов хрома в таких соединениях.

Работа выполнена при поддержке USCRDF (грант N REC-005), Научной программы „Университеты России“ (грант УР.01.01.005) и Федеральной целевой программы „Интеграция“.

1. Введение

Проведенные к настоящему времени исследования показывают, что дихалькогениды титана TiX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), интеркалированные атомами переходных элементов, интересны тем, что позволяют сформировать структуры с чередующимися слоями „магнитных“ и немагнитных ионов в кристаллической решетке [1,2]. При этом атомы переходных элементов располагаются в незаполненных октаэдрических позициях так называемой ван-дер-ваальсовой щели между трехслойными блоками $X\text{-Ti-X}$. Такая особенность кристаллического строения открывает широкие возможности для модифицирования физических свойств соединений рассматриваемого типа. Внедрение атомов переходных элементов приводит к гибридизации их $3d$ -состояний с зонными состояниями TiS_2 и TiSe_2 . Степень участия $3d$ -состояний в формировании новых молекулярных орбиталей зависит от сорта атома внедрения. Образование таких состояний сопровождается деформацией кристаллической решетки в направлении, перпендикулярном слоям $X\text{-Ti-X}$, а также изменением электропроводности и величины эффективного магнитного момента [3,4]. В ранее выполненных работах [5–7] показано, что путем интеркаляции атомами $3d$ -металлов дисульфида и диселенида титана можно получить в таких соединениях разнообразные магнитные состояния: как с дальним магнитным порядком, так и с фрустрированными связями. Для системы Cr_xTiSe_2 , например, показано [8], что при содержании хрома $x = 0.5$ формируется антиферромагнитное состояние, характеризующееся эффектом спиновой переориентации при сравнительно небольшой напряженности магнитного поля.

Несмотря на активное изучение интеркалированных соединений рассматриваемого типа, проблема магнитного упорядочения в них остается нерешенной, в частности, из-за отсутствия достаточного экспериментального материала. Настоящая работа призвана дополнить существующие данные по магнетизму указанных слоистых материалов включением в круг изучаемых материалов соединений на основе дителлурида титана. В работе впервые проведены экспериментальные исследования магнитных свойств системы Cr_xTiTe_2 . Можно ожидать, что такие исследования дадут важную информацию и о роли самой матрицы TiX_2 при формировании магнитных свойств интеркалированных систем.

2. Эксперимент

Поликристаллические образцы Cr_xTiTe_2 были получены методом твердофазного синтеза в две стадии. Подробное описание технологии синтеза можно найти в [5]. На первой стадии синтезировались образцы бинарного соединения TiTe_2 , на второй готовились образцы Cr_xTiTe_2 ($0 < x \leq 0.5$). Обе стадии включали тщательное измельчение промежуточных продуктов, получение компактных таблеток путем прямого прессования порошков и последующую длительную высокотемпературную обработку таблеток. Такая технология приготовления, как установлено для других систем, позволяет обеспечить однородность состава по объему получаемых образцов. Рентгенографическая аттестация и определение структурных параметров производились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в излучении $\text{Cu-K}\alpha$. Магнитные измерения были выполнены на SQUID-магнитометре типа MPMS-5XL фирмы QUANTUM DESIGN. Исследования магнитных свойств

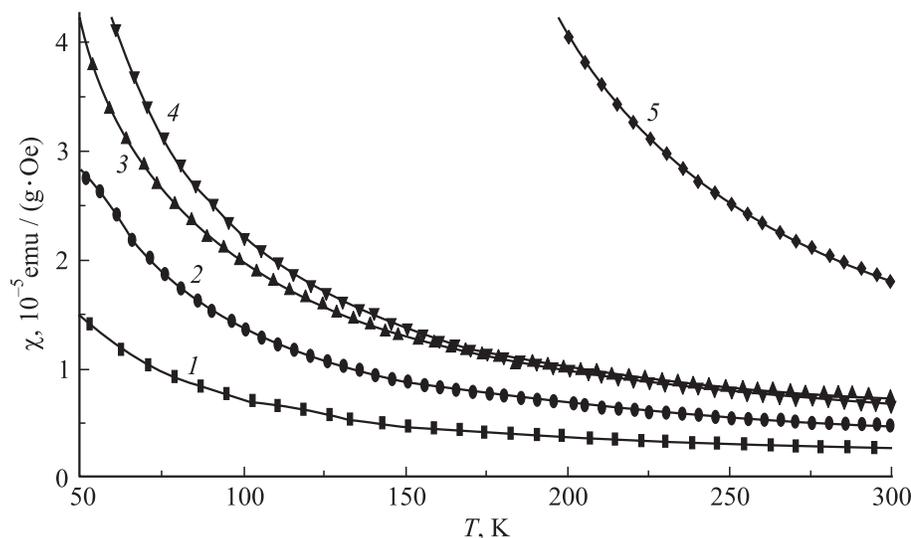


Рис. 1. Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости Cr_xTiTe_2 при $x = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.25 (3), 0.33 (4), 0.5 (5).

проводились в интервале температур 2–300 К и включали измерения ac - и dc -восприимчивостей и полевых зависимостей намагниченности в диапазоне магнитных полей до 5 Т. Нейтронографические исследования осуществлялись при температурах 295 и 4.2 К на дифрактометре D3 с длиной волны 0.243 нм, установленном на одном из горизонтальных каналов реактора ИВВ-2М. Количественная обработка нейтронограмм проводилась методом полнопрофильного анализа с использованием пакета программ „FULLPROF“ [9].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты рентгеноструктурных исследований показали, что кристаллическая структура Cr_xTiTe_2 при $x \leq 0.33$ сохраняет симметрию, характерную для исходной матрицы TiTe_2 и описывающуюся в рамках пространственной группы $P\bar{3}m1$. Для образцов с $x = 0.5$ было найдено, что их структура относится к моноклинной сингонии (пространственная группа $I2/m$), что является следствием упорядочения атомов хрома, занимающих половину всех возможных октаэдрических позиций в ван-дер-ваальсовых щелях. Подобное изменение симметрии элементарной ячейки было ранее обнаружено для системы Fe_xTiSe_2 [1].

Магнитная восприимчивость χ по мере увеличения содержания хрома в соединении Cr_xTiTe_2 возрастает (рис. 1). В этой области температур зависимость $\chi(T)$ удовлетворительно описывается обобщенным законом Кюри–Вейса.

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta),$$

где C — постоянная Кюри, Θ — постоянная Вейса, χ_0 — температурно-независимый вклад, учитывающий диамаг-

нетизм заполненных электронных оболочек и парамагнетизм электронного газа. В результате аппроксимации экспериментальной зависимости $\chi(T)$ в соответствии с этим выражением были определены величины χ_0 , C и Θ (см. таблицу).

Как видно, величина температурно-независимого вклада χ_0 на начальных стадиях интеркаляции увеличивается по сравнению с магнитной восприимчивостью TiTe_2 , носящей паулиевский характер, достигает максимальной величины в области составов $x = 0.2$ –0.25, а затем уменьшается. Поскольку диамагнитная составляющая определяется главным образом электронными оболочками матрицы, она должна очень слабо зависеть от концентрации хрома. В этом случае можно считать, что концентрационная зависимость этого вклада качественно отражает изменение паулиевской восприимчивости. К сожалению, корректный анализ этой зависимости затруднен из-за полного отсутствия данных о кинетических характеристиках этих фаз и состоянии электронной подсистемы, которые необходимо при обсуждении данного вопроса принимать во внимание.

Температурно-независимые вклады χ_0 , эффективные μ_{eff} и спонтанные μ_s магнитные моменты на ион хрома, постоянные Вейса Θ и критические температуры магнитных фазовых превращений T_c для Cr_xTiTe_2

Параметр	x					
	0	0.1	0.2	0.25	0.33	0.5
$\chi_0, 10^{-7}$ emu/(g · Oe)	2	1.77	4.33	3.67	2.36	—
$\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}, \mu_B$	—	4.1	3.9	4.1	3.8	4.2
$\mu_s/\text{Cr}, \mu_B$	—	—	—	—	0.2	0.9
Θ, K	—	$\cong 0$	6	8	20	115
T_c, K	—	—	8	10	12	78

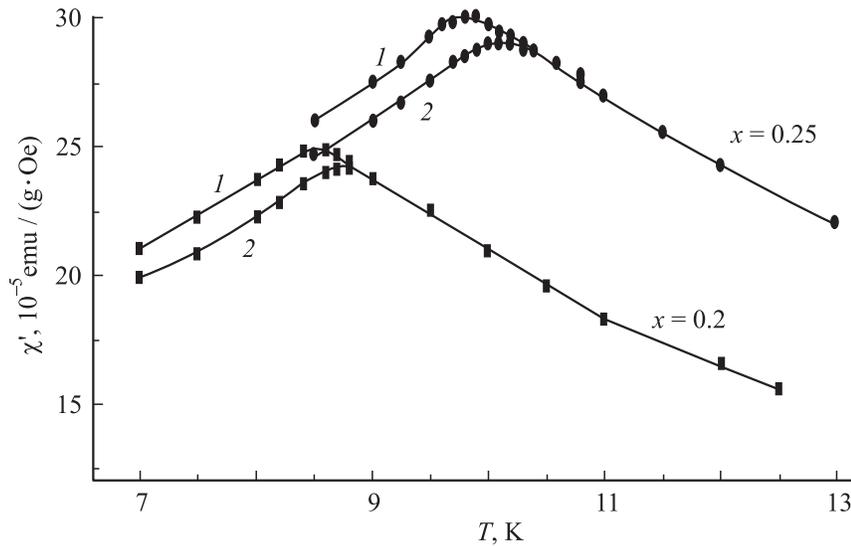


Рис. 2. Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости образцов $\text{Cr}_{0.2}\text{TiTe}_2$ и $\text{Cr}_{0.25}\text{TiTe}_2$ при частотах переменного магнитного поля 8 (1) и 800 Hz (2).

В таблице не приведено значение χ_0 для $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$, так как на фоне значительно большей восприимчивости этого соединения определение такого вклада сопряжено с большой погрешностью.

Как видно из таблицы, для образцов различных составов с учетом экспериментальной погрешности были получены практически одинаковые значения $\mu_{\text{eff}} = (4.0 \pm 0.2)\mu_B$, которые почти совпадают со значением эффективного магнитного момента для свободного иона Cr^{3+} ($3.87\mu_B$). Этот результат существенно отличается от данных, полученных ранее для систем Co_xTiSe_2 и Fe_xTiSe_2 [6], в которых наблюдалось значительное уменьшение эффективного момента хрома при возрастании концентрации атомов интеркалянта. Положительные значения Θ , увеличивающиеся от 6 К для $\text{Cr}_{0.2}\text{TiTe}_2$ до 115 К для $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$, указывают на преобладание ферромагнитных взаимодействий и возможность ферромагнитного упорядочения в низкотемпературной области при возрастании содержания хрома.

Измерения намагниченности, проведенные при низких температурах, показали, что образцы с $x = 0.1$ сохраняют парамагнитное состояние вплоть до $T = 2$ К. В образцах с $x = 0.2$ и 0.25 при измерении температурных зависимостей намагниченности после охлаждения в отсутствие магнитного поля (ZFC) и после охлаждения в магнитном поле (FC) был обнаружен температурный гистерезис при температурах ниже 8 и 10 К соответственно. Вместе с тем полевые зависимости намагниченности этих образцов, измеренные при изменении величины магнитного поля в противоположных направлениях, не обнаруживают гистерезиса. Для установления природы магнитного состояния при содержании хрома $x = 0.2$ и 0.25 при температурах в окрестности наблюдавшихся максимумов были проведены измерения восприимчивости в переменном магнитном поле с амплитудой 4 Ое

при частотах 8 и 800 Hz. Полученные данные для этих образцов приведены на рис. 2. Видно, что при увеличении частоты магнитного поля величина действительной части магнитной восприимчивости χ' при температурах ниже температуры максимумов уменьшается, а наблюдающиеся максимумы на зависимости $\chi'(T)$ смещаются в сторону более высоких температур, что свидетельствует о протекании при намагничивании релаксационных процессов. Полученные данные позволяют сделать вывод о существовании в образцах указанных составов состояния спинового стекла с температурами перехода $T_c = 8$ и 10 К соответственно.

При исследовании образцов с $x = 0.33$ и 0.5 на зависимостях $\chi'(T)$ также проявляются максимумы при температурах 12 и 78 К соответственно (рис. 3). Поскольку для образцов этих составов получены более высокие значения параметра Вейса Θ , отражающего усиление ферромагнитных взаимодействий, нами были измерены

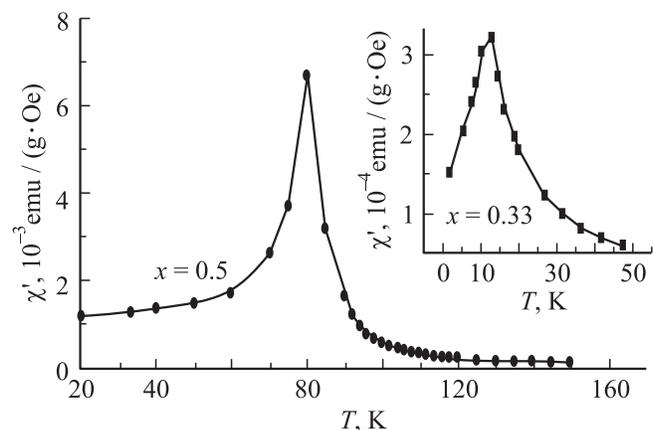


Рис. 3. Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости образцов $\text{Cr}_{0.33}\text{TiTe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$.

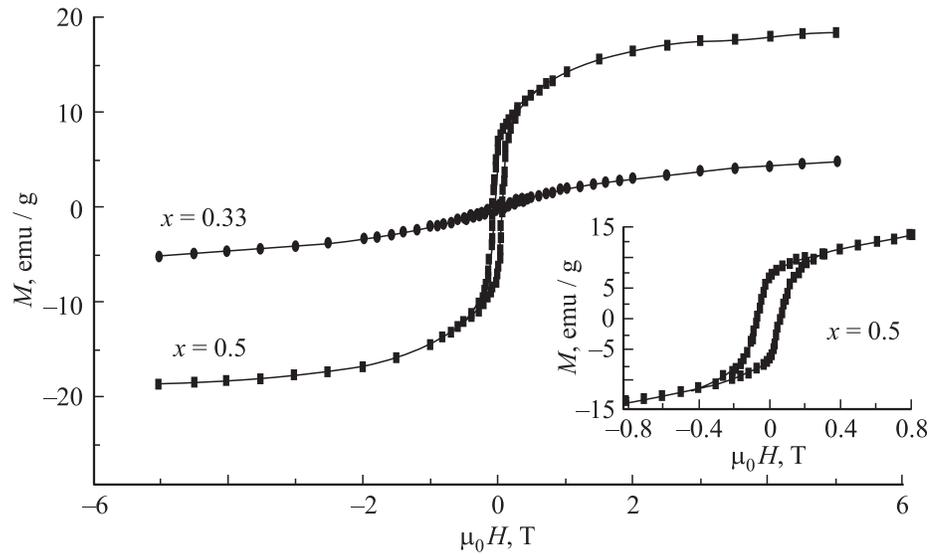


Рис. 4. Полевые зависимости удельной намагниченности образцов $\text{Cr}_{0.33}\text{TiTe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$ при температуре 2 К.

полевые зависимости намагниченности M образцов этих составов при $T = 2$ К. В результате обнаружено, что зависимости $M(H)$ обладают отчетливо выраженным магнитным гистерезисом. Петли гистерезиса для этих образцов, полученные в режимах ZFC и FC, имеют симметричную форму и характеризуются коэрцитивной силой 200 Ое ($x = 0.33$) и 700 Ое ($x = 0.5$) (рис. 4). Характерным для представленных полевых зависимостей является очень сильный парапроцесс, и при сравнительно небольших значениях коэрцитивных сил насыщение не достигается вплоть до значений напряженности внешнего поля 5 Т. Экстраполяции намагниченности к нулевому полю дают значения спонтанного магнитного момента на ионе хрома, равные $0.2 \mu_B$ для $\text{Cr}_{0.33}\text{TiTe}_2$ и $0.9 \mu_B$ для $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$.

Данные нейтронографических исследований $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$, представленные на рис. 5, указывают на ферромагнитное упорядочение магнитных моментов хрома. Анализ этих данных показал, что магнитная ячейка совпадает с кристаллохимической. Волновой вектор магнитной структуры (000), поэтому большая часть магнитных рефлексов накладывается на ядерные. Интенсивность магнитных рефлексов является очень слабой, поэтому при расчетах не удалось получить фактор сходимости меньше чем 20%. Учитывая довольно высокое содержание хрома в этом образце, малость магнитных рефлексов можно связать с тем, что упорядоченную структуру образует лишь часть атомов хрома. При расчетах были использованы различные модели ориентации магнитных моментов относительно основных кристаллографических направлений в элементарной ячейке моноклинной структуры. Наилучшее согласие с экспериментальной нейтронограммой получено при параллельной ориентации магнитных моментов атомов хрома, лежащих в плоскости слоя и направленных параллельно друг другу в направле-

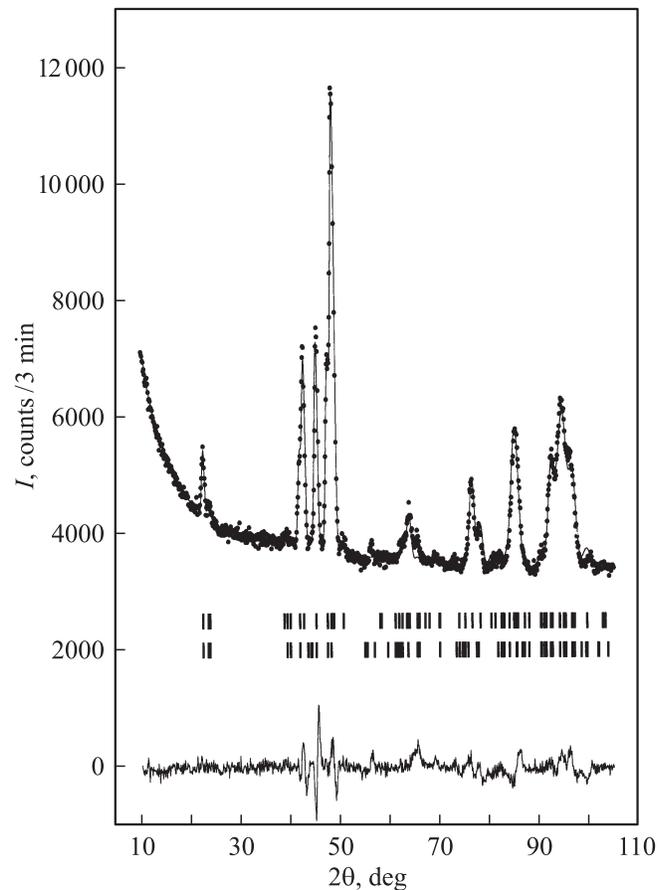


Рис. 5. Нейтронограмма $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$, полученная при температуре $T = 4.2$ К. Точки — экспериментальные значения интенсивностей, линия — расчетные значения. Нижняя линия — разностная кривая. Верхние штрихи указывают угловые положения ядерных рефлексов, нижние — магнитных.

нии [010] моноклинной структуры. Определена также величина магнитного момента на атомах хрома, равная $(0.8 \pm 0.2)\mu_B$, что хорошо согласуется со значением для спонтанного момента, полученного из магнитных измерений. Как видно, экспериментально установленные независимыми методами величины магнитного момента оказываются значительно ниже расчетного значения, которое для иона Cr^{3+} , электронная оболочка которого соответствует конфигурации $3d^3$, должно составлять $3\mu_B$. Основываясь на полученных данных, следует предположить, что магнитное состояние $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$ ниже температуры $T = 78$ К может представлять собой совокупность магнитоупорядоченных областей и областей, находящихся в состоянии спинового стекла. Принципиальная возможность сосуществования таких состояний показана в работе [10]. Вероятно, что при составе $x = 0.33$ формируется такое же смешанное состояние, но с меньшей долей магнитоупорядоченной фазы.

4. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что в дителлуриде титана, интеркалированном хромом, в зависимости от концентрации атомов интеркалянта возможно существование различных магнитных состояний от типично парамагнитного до спин-стекольного и ферромагнитного; последние могут сосуществовать в виде отдельных областей. Кроме того, сравнение полученных в настоящей работе результатов с данными исследования магнитных свойств системы Cr_xTiSe_2 [8] отчетливо показывает, что особенности кристаллического и электронного строения самой матрицы оказывают существенное влияние на магнитные свойства интеркалированных материалов данного класса, изменяя величину и характер взаимодействия между внедренными атомами $3d$ -элементов.

Список литературы

- [1] G. Calvarin, J. Calvarin, M. Buhannic, P. Colombet, P. Danot. *Rev. Phys. Appl.* **22**, 1131 (1987).
- [2] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **38**, 565 (1989).
- [3] A. Titov, S. Titova, M. Neumann, V. Pleschev, Yu. Yarmoshenko, L. Krasavin, A. Dolgoshein, A. Kuranov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **311**, 161 (1998).
- [4] A.N. Titov, A.V. Kuranov, V.G. Pleschev, Yu.M. Yarmoshenko, M.V. Yablonskikh, A.V. Postnikov, S. Plogmann, M. Neumann, A.V. Ezhov, E.Z. Kurmaev. *Phys. Rev. B* **63**, 035 106 (2001).
- [5] Yu. Tazuke, T. Takeyama. *J. Phys. Soc. Jap.* **66**, 827 (1997).
- [6] В.Г. Плещев, А.Н. Титов, А.В. Куранов. *ФТТ* **39**, 9, 1618 (1997).
- [7] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин. *ФТТ* **42**, 2029 (2000).
- [8] V. Pleschov, N. Baranov, A. Titov, K. Inoe, M. Bartashevich, T. Goto. *J. Alloys Comp.* **320**, 13 (2001).
- [9] J. Rodriguez-Carvayal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [10] M. Gabay, G. Toulouse. *Phys. Rev. Lett.* **47**, 201 (1981).