

05

## Электрические и магнитные свойства диселенида ванадия, интеркалированного атомами хрома

© Е.М. Широкалова, Н.В. Селезнева, В.Г. Плещев

Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: v.g.pleshchev@urfu.ru

Поступила в Редакцию 17 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 17 декабря 2021 г.

Принята к публикации 27 декабря 2021 г.

Исследование структурных характеристик, электрических и магнитных свойств выполнено на синтезированных образцах диселенида ванадия, интеркалированного атомами хрома. Структурные исследования показали понижение симметрии кристаллической решетки от гексагональной до моноклинной при возрастании концентрации интеркалированных атомов, вызванное их упорядочением в Ван-дер-Ваальсовой щели. При этом происходит изменение резистивного состояния в образцах разного состава, которые характеризуется противоположными термическими коэффициентами электросопротивления. Значения эффективных магнитных моментов ионов хрома в  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  уменьшаются по сравнению со спиновыми характеристиками по мере увеличения содержания хрома и их изменение коррелирует с концентрационной зависимостью параметра с элементарной ячейки. При низких температурах для составов  $x > 0.2$  происходит переход соединений в состояние спинового стекла с критической температурой до 30 К.

**Ключевые слова:** диселенид ванадия, хром, интеркалирование электросопротивление, магнитная восприимчивость, спиновое стекло.

DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52183.256

### 1. Введение

Слоистые дихалькогениды переходных металлов (СДПМ) с общей формулой  $\text{TX}_2$ , где  $T$  — переходный металл IV, V групп,  $X$  — халькоген) имеют ярко выраженный квазидвумерный характер кристаллической структуры, что является следствием наличия так называемой „Ван-дер-Ваальсовой щели“ (ВдВ) между трехслойными блоками („сэндвичами“)  $X-T-X$ , куда оказывается возможным внедрять (интеркалировать) атомы различных элементов или даже целые молекулы [1–2].

При внедрении инородных атомов в СДПМ основной мотив кристаллической структуры, как правило, сохраняется. Тем не менее, различным концентрациям интеркалированных атомов в этих соединениях соответствуют различные структурные модификации, вызванные различным количеством слоев  $\text{TX}_2$  в элементарной ячейке, а также с упорядочением вакансий и внедренных атомов в ВдВ щелях. Упорядочение, происходящее в подрешетке интеркаланта, кроме увеличения объема элементарной ячейки, сопровождается понижением ее симметрии [3–5]. Как показали ранее проведенные исследования, физические свойства соединений, получаемых путем интеркалирования атомами  $3d$ -переходных элементов, существенно отличаются от свойств исходных соединений  $\text{TX}_2$ . Дополнительные взаимодействия внедренных атомов с атомами матрицы приводят к деформации кристаллической решетки, изменению электрических и магнитных свойств интеркалированных

материалов, к возникновению различных магнитных состояний [6,7].

Среди подобных соединений наиболее изученными являются дихалькогениды титана и интеркалаты на их основе, кристаллическая структура которых представляется одним  $\text{TX}_2$  слоем на элементарную ячейку. Такую же структуру имеют некоторые дихалькогениды элементов 5 группы и, в частности, диселенид ванадия. В этом соединении, как и в  $\text{TiSe}_2$ , наблюдается переход в состояние с волной зарядовой плотности, хотя и при более низких температурах (110 К) [3,8].

Интеркалирование  $\text{VSe}_2$  атомами других элементов, как и в соединениях на основе диселенида титана, а также процессы самоинтеркаляции, приводящие к возникновению искажений кристаллической структуры, подавляют это структурное превращение. Так, например, самоинтеркаляция в диселениде ванадия  $\text{V}_x\text{VSe}_2$  приводит к подавлению состояния с ВЗП уже при  $x > 0.01$ , а в соединении  $\text{Fe}_x\text{VSe}_2$  при  $x > 0.033$  [9,10].

Несмотря на подобие кристаллических структур различных СДПМ, при анализе механизмов формирования физических свойств интеркалированных соединений необходимо принимать во внимание не только различия в природе и электронном строении внедряемых атомов  $3d$ -элементов, но и характерные особенности исходных дихалькогенидов, используемых для интеркалирования. Так, например, в системе  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  при  $x = 0.33$  обнаружено антиферромагнитное состояние, а в  $\text{Cr}_x\text{TiTe}_2$  и  $\text{Cr}_x\text{MoSe}_2$  — формируется ферромагнитное упорядочение [11,12].

В связи с этим, настоящая работа посвящена комплексному исследованию структурных особенностей, электрических и магнитных свойств диселенида ванадия при его интеркалировании атомами хрома.

## 2. Эксперимент

Поликристаллические образцы  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  были получены методом твердофазного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах в две стадии. На первой стадии синтезировались образцы бинарного соединения  $\text{VSe}_2$ , которые впоследствии служили матрицами для интеркалирования. На второй стадии готовились образцы интеркалированных соединений путем смешивания полученных матриц с необходимым количеством хрома согласно реакции  $x\text{Cr} + \text{VSe}_2 = \text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ ). Температура синтеза на каждом этапе составляла  $800^\circ\text{C}$  и длительность выдержки не менее 100 h. На каждой стадии после первичного отжига производилось перетиранье и прессование полученных препаратов и повторный гомогенизационный отжиг. В случае необходимости подобные операции проводились повторно. Подобная методика хорошо зарекомендовала себя при синтезе других интеркалированных систем [5–7]. Достоинством ее является более вероятное предотвращение образования бинарных халькогенидов обоих металлов в случае непосредственного синтеза из исходных элементов. Контроль фазового состава и определение структурных характеристик были выполнены с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance и метода полнопрофильного анализа рентгенографических данных.

Измерения электросопротивления проводились стандартным четырехзондовым методом в интервале температур 100–300 K. Намагниченность измерялась на СКВИД-магнитометре (MPMS) в интервале температур 2–300 K и диапазоне магнитных полей до 60 kOe.

В результате рентгенографической аттестации была подтверждена однофазность полученных образцов, определены параметры элементарных ячеек. Было установлено, что рентгенограммы образцов  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  с малым содержанием хрома ( $0.05 \leq x \leq 0.2$ ) индицируются в рамках тригональной сингонии с пространственной группой  $P\bar{3}m1$ , соответствующей исходному  $\text{VSe}_2$ . При увеличении содержания хрома в образцах  $\text{Cr}_{0.25}\text{VSe}_2$  и  $\text{Cr}_{0.33}\text{VSe}_2$  было обнаружено упорядочение атомов хрома. Их рентгенограммы индицировались в моноклинной сингонии ( $SG = I2/m$ ) с параметрами элементарной ячейки  $2\sqrt{3}a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ , где  $a_0$  и  $c_0$  параметры элементарной ячейки исходного диселенида ванадия.

## 3. Результаты

При измерениях электросопротивления было обнаружено, что температурные зависимости образцов с различным содержанием хрома имеют разный характер.

Для  $\text{VSe}_2$  зависимость  $\rho(T)$  является строго линейной, что позволяет сделать вывод о преимущественно электрон-фононном механизме рассеяния носителей заряда. При внедрении хрома ( $x = 0.05$  и  $x = 0.1$ ) величина электросопротивления возрастает. Величина  $\rho$  также увеличивается с ростом температуры, но зависимость  $\rho(T)$  перестает быть линейной и свидетельствует о том, что помимо фононного рассеяния возникает дополнительный механизм. Эти зависимости в большей степени соответствуют виду  $\rho(T) = \rho_0 + aT^m$ , где  $m > 1$ . Определенные нами путем аппроксимации величины  $m$  для этих двух образцов составляют соответственно 1.4 и 1.7, что позволяет предполагать, что природа дополнительного вклада в электросопротивление может быть связана с электрон-электронным рассеянием, поскольку данный механизм, согласно имеющимся представлениям, может приводить к зависимости  $\rho(T) \propto T^2$  [13]. Величина температурно-независимого члена  $\rho_0$  в уравнении для  $\rho(T)$  должна представлять собой сопротивление, вызванное наличием собственных структурных дефектов, а также примесей, роль которых играют внедренные атомы (ионы) хрома (рис. 1). При оценке этого вклада в электросопротивление были получены значения равные  $1.05 \cdot 10^{-5}$  и  $1.93 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ . Практически двукратное увеличение  $\rho_0$  соответствует такому же возрастанию содержания хрома в образцах с  $x = 0.05$  и  $x = 0.1$ . При увеличении содержания хрома при  $x \geq 0.2$  зависимость  $\rho(T)$  претерпевает качественные изменения и характеризуется отрицательным температурным коэффициентом. Если рассматривать такую зависимость как проявление активационного процесса, то сделанные нами оценки энергии активации для этих образцов показали значения от 2 до 5 meV, что определяет довольно слабое изменение  $\rho$  в данном интервале температур. Переходный случай наблюдается для состава  $\text{Cr}_{0.15}\text{VSe}_2$ , где по мере повышения температуры происходит смена знака температурного коэффициента электросопротивления (рис. 2). На рис. 2 представлена также сводная концентрационная зависимость электросопротивления образцов  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  при двух температурах. Заштрихованная область, содержащая состав с  $x = 0.15$ , представляет собой вероятную область содержания атомов хрома, в пределах которой происходит изменение характера температурной зависимости электросопротивления. Наблюдаемое изменение резистивного состояния может быть вызвано отмеченными выше процессами упорядочения интеркалированных атомов и связанными с этим изменениями в электронной структуре соединений [14].

При увеличении содержания хрома от  $x = 0.2$  до  $x = 0.33$  величина  $\rho$  испытывает рост, как это происходит и для меньших концентраций ( $x = 0.05$  и  $x = 0.1$ ). Таким образом, следует заключить, что несмотря на возможное проявление активационного процесса в образцах со структурным упорядочением, общая концентрационная зависимость электросопротивления определяется увеличивающимся рассеянием носителей заряда при росте содержания хрома в  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$ .

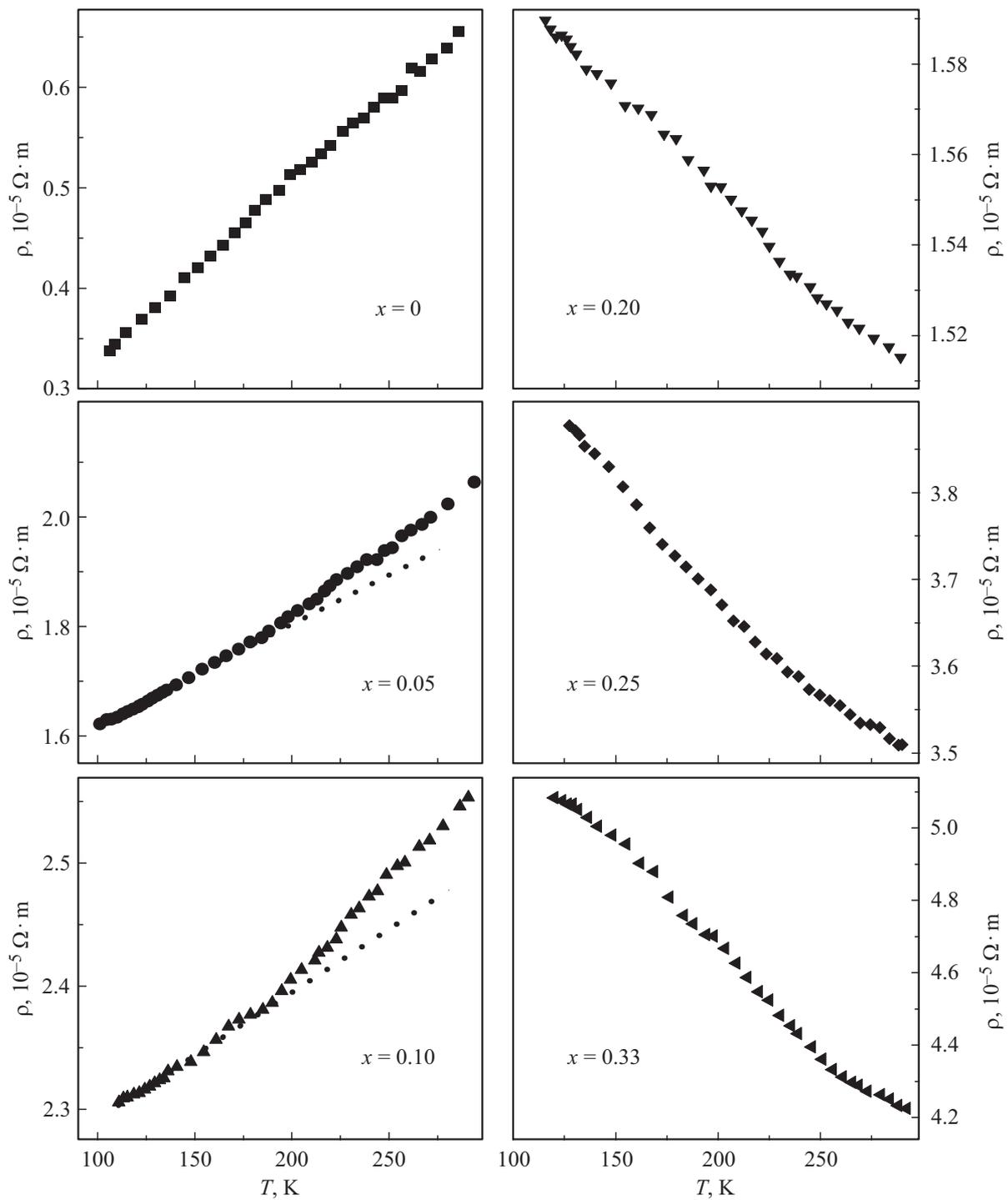


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления образцов  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$ .

Температурные зависимости магнитной восприимчивости ( $\chi$ )  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$ , измеренные в магнитном поле  $H = 10 \text{ kOe}$ , представлены на рис. 3. Эти зависимости у образцов с  $x = 0, 0.05, 0.1$  во всей температурной области демонстрируют монотонное уменьшение восприимчивости при нагревании и ее увеличение при росте  $x$ . У образцов с  $x = 0.2, 0.25, 0.33$  в области низких температур монотонные зависимости  $\chi(T)$

нарушаются, а величина магнитной восприимчивости при росте  $x$  уменьшается. В интервале температур 70–300 К температурные зависимости магнитной восприимчивости интеркалированных соединений были обработаны в соответствии с законом Кюри–Вейсса в виде  $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$ , где  $C$  — постоянная Кюри,  $\Theta$  — температура Кюри–Вейсса,  $\chi_0$  — температурно-независимый вклад, включающий в себя диамагнетизм

Значения температурно-независимого вклада  $\chi_0$ , температуры Кюри–Вейсса  $\Theta$ , эффективных магнитных моментов формульной единицы соединений  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$   $\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}$  и ионов хрома  $\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}$  в зависимости от содержания хрома

$x$	$\chi_0, 10^{-6}$ $\text{emu}/(\text{g} \cdot \text{Oe})$	$\Theta, \text{K}$	$\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}, \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}, \mu_{\text{B}}$
0	1.3	-0.5	0.46	0
0.05	1.4	-0.8	0.85	3.78
0.1	1.6	-6.2	1.20	3.75
0.2	2.4	-10	1.51	3.39
0.25	4.4	-24	1.45	2.86
0.33	3.1	-16	1.55	2.67

заполненных электронных оболочек и парамагнетизм электронного газа. В таблице приведены величины этих параметров, полученных в результате аппроксимации.

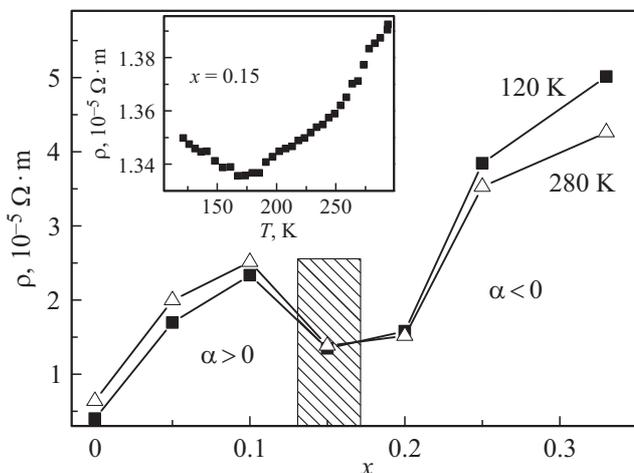
Поскольку в данных соединениях ион  $\text{V}^{4+}$ , как и ион хрома, может обладать нескомпенсированным магнитным моментом, то определение эффективных магнитных моментов из экспериментальных данных было выполнено в расчете на формульную единицу этих соединений.

Как видно, интеркаляция хромом ведет к увеличению  $\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}$ , определенного из эксперимента и рассчитанного на формульную единицу соединения.

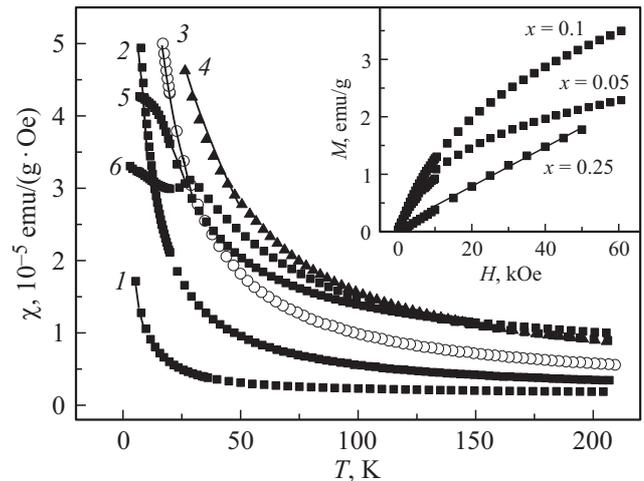
Поскольку величина этих моментов определяется одновременно вкладом самой матрицы и интеркалированными ионами хрома, то экспериментальная величина  $\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}$  может быть представлена в виде уравнения, из которого были определены эффективные магнитные моменты ионов хрома в соединениях  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$

$$(\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}})^2 = (\mu_{\text{eff}}^{\text{VSe}_2})^2 + x \cdot \mu_{\text{eff}}^{\text{Cr}})^2,$$

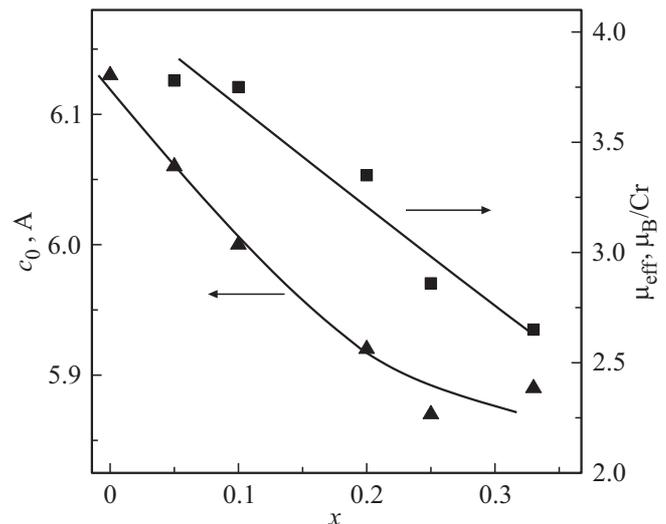
где для  $\mu_{\text{eff}}^{\text{VSe}_2}$  принято значение, полученное для исходной матрицы. Определенные таким способом эффек-



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости электросопротивления в системе  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  и температурная зависимость электросопротивления  $\text{Cr}_{0.15}\text{VSe}_2$  (на вставке).



**Рис. 3.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  при  $x = 0$  (1),  $x = 0.05$  (2),  $x = 0.1$  (3),  $x = 0.2$  (4),  $x = 0.25$  (5),  $x = 0.33$  (6). На вставке — полевые зависимости намагниченности соединений  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  при  $T = 2 \text{ K}$ .



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки  $c_0$  и эффективного магнитного момента на ион хрома в  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$ .

тивные магнитные моменты на ион хрома также представлены в таблице. То, что эти значения уменьшаются по сравнению со спиновым моментом для свободного иона  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3.87 \mu_{\text{B}}$ ) свидетельствует, что  $3d$ -электроны хрома испытывают заметную гибридизацию с состояниями  $\text{VSe}_2$ . Эта гибридизация обуславливает также уменьшение параметра элементарной ячейки  $c$  в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, по мере роста содержания хрома, которое было нами обнаружено в результате рентгенографических исследований. На рис. 4 показана корреляция между изменениями  $\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}$  и параметра  $c_0$ .

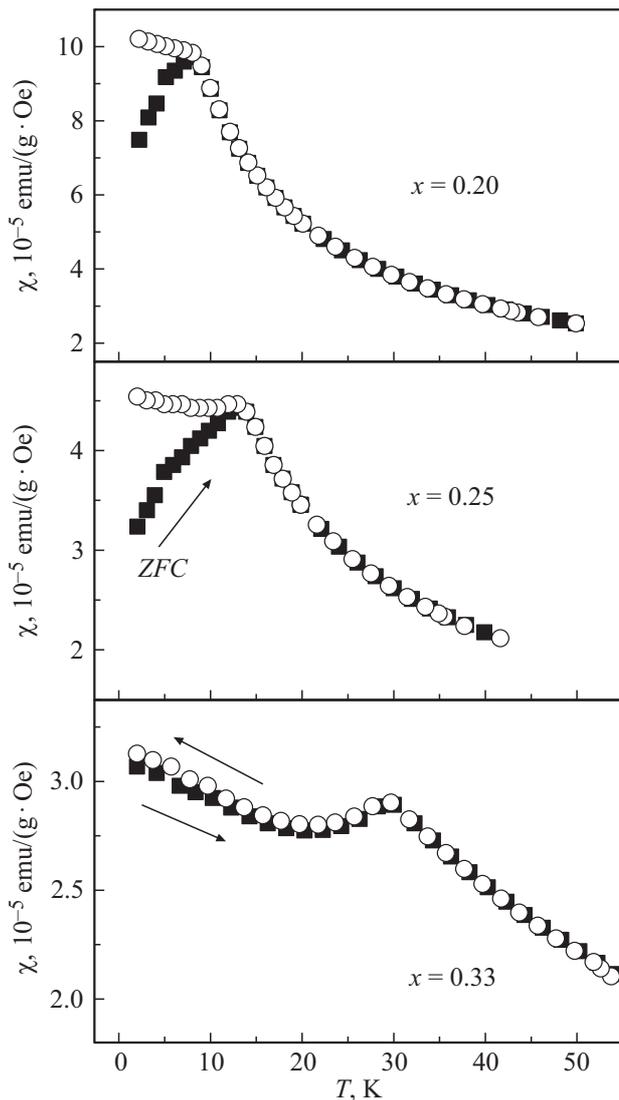


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  в режимах ZFC и FC ( $H = 100$  Oe).

Магнитная восприимчивость в области низких температур была дополнительно исследована в режимах ZFC и FC с использованием более низких значений магнитного поля (100 Oe). В образцах с  $x = 0.2$ ,  $x = 0.25$  и  $x = 0.33$  были обнаружены максимумы при температурах 8, 13 и 30 К соответственно, а также наличие гистерезиса ниже этих температур при измерениях в режимах ZFC и FC (рис. 5). Это может означать, что ниже критической температуры формируется состояние типа спинового или кластерного стекла. Отрицательные значения температуры Кюри–Вейсса, а также уменьшение магнитной восприимчивости в области низких температур при росте содержания магнитоактивных атомов позволяет предполагать существование в системе  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  антиферромагнитных взаимодействий. На это указывают также полевые зависимости намагниченности, приведенные на рис. 3 и демонстриру-

ющие отсутствие насыщения вплоть до магнитного поля 6 kOe.

#### 4. Заключение

Выполненные в настоящей работе исследования и полученные результаты показывают связь структурных преобразований при интеркаляции диселенида ванадия атомами хрома с формируемыми физическими свойствами. Увеличение содержания хрома в  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  сопровождается упорядочением ионов хрома и вакансий в ВдВ-щелях и понижением симметрии элементарной ячейки от тригональной к моноклинной. Такое упорядочение и связанная с ним трансформация электронной структуры проявляется в изменении резистивного состояния, заключающегося в смене знака температурного коэффициента электросопротивления.

Определение эффективных магнитных моментов ионов хрома из данных по температурным зависимостям магнитной восприимчивости было произведено при учете возможного вклада исходной матрицы  $\text{VSe}_2$ . Было показано, что величины  $\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}$  для составов с  $x = 0.05$  и  $x = 0.1$  практически соответствуют спиновому моменту ионов  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3.87 \mu_B$ ), а при увеличении содержания хрома до  $x = 0.33$  уменьшается до  $2.67 \mu_B$ . Сравнение концентрационных зависимостей  $\mu_{\text{eff}}$  и параметра  $s_0$  элементарной ячейки позволяет сделать вывод о делокализации  $3d$ -электронов хрома и наличии их гибридизации с электронными состояниями исходной матрицы. В области низких температур при содержании хрома  $x \geq 0.2$  обнаружено существование спин-стеклового состояния с увеличивающейся температурой магнитного превращения до 30 К для  $\text{Cr}_{0.33}\text{VSe}_2$ . Уменьшение магнитной восприимчивости при росте содержания хрома, отрицательные значения температуры Кюри–Вейсса и отсутствие насыщения на полевых зависимостях намагниченности вплоть до  $H = 60$  kOe свидетельствуют об антиферромагнитном характере взаимодействия в температурной области спин-стеклового состояния. Таким образом, полученные в работе данные показывают, что в системе  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  при концентрациях хрома до  $x = 0.33$  не происходит установления дальнего магнитного порядка в отличие от таких хромосодержащих систем, как  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ ,  $\text{Cr}_x\text{TiTe}_2$  или  $\text{Cr}_x\text{MoSe}_2$  [6,11,12]. Это подчеркивает важную роль, которую играет природа СДПМ при формировании физических свойств интеркалированных соединений.

#### Финансирование работы

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

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] W. Choi, N. Choudhary, J. Park, G.H. Na, Y.H. Lii, D. Akinwande. *Mater. Today* **20**, 3, 116 (2017). doi: 10.1016/j.mattod.2016.10.002
- [2] Л.А. Чернозатонский, А.А. Аргюх УФН **188**, 1, 3 (2018). doi: 10.3367/UFNr.2017.02.038065
- [3] A. Hayashi, Y. Ueda, K. Kosuge *Mater. Res. Bull.* **24**, 7, 825 (1989). doi: 10.1016/0025-5408(89)90045-7
- [4] A.S. Shkvarin, Y.M. Yarmoshenko, A.I. Merentsov, I. Piš, F. Bondino, E.G. Shkvarina, A.N. Titov. *Inorganic Chem.* **57**, 9, 5544 (2018). doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b00511
- [5] Н.В. Селезнева, В.Г. Плещев, Н.В. Баранов. *ФТТ* **56**, 12, 2293 (2014).
- [6] N.V. Baranov, V.G. Pleshchev. *Magnetic Properties of Layered Titanium Dichalcogenides Intercalated with 3d- and 4d-Metals*. In: *Handbook of Material Science Research / Eds Ch. René, E. Turcotte*. Nova Science Publishers (2010). P. 295–322.
- [7] В.Г. Плещев, А.Н. Титов, С.Г. Титова. *ФТТ* **45**, 3, 409 (2003).
- [8] C.S. Yadav, A.K. Rastogi. *Solid State Commun.* **150**, 13–14, 648 (2010). doi: 10.1016/j.ssc.2009.12.026
- [9] N.V. Selezneva, E.M. Sherokalova, V.G. Pleshchev, V.A. Kazantsev, N.V. Baranov. *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 315401 (2016). doi: 10.1088/0953-8984/28/31/315401
- [10] C.S. Yadav, A.K. Rastogi. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 46, 465219 (2008). doi: 10.1088/0953-8984/20/46/465219
- [11] N.V. Baranov, V.G. Pleshchev, N.V. Selezneva, E.M. Sherokalova, A.V. Korolev, V.A. Kazantsev, A.V. Proshkin. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 50, 506002 (2009). doi: 10.1088/0953-8984/21/50/506002
- [12] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева. *ФТТ* **61**, 3, 472 (2019). doi: 10.21883/FTT.2019.03.47238.274
- [13] Ф. Блатт. *Физика электронной проводимости в твердых телах*. Мир, М. (1971). 470 с.
- [14] A.H. Reshak, S. Auluck. *Physica B: Condens. Matter* **349**, 1–4, 310 (2004). doi: 10.1016/j.physb.2004.03.31314

Редактор Д.В. Жуманов