

## О магнитной восприимчивости диселенида ниобия

J. Bartolome

*Instituto de Ciencia de Aragon. CSIC-University of Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain*

E. Bartolome

*Escola Universitaria Salesiana de Sarria, Spain Passeig Sant Joan Bosco, 74, Spain*

В.В. Еременко, В.В. Ибулаев, В.А. Сиренко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: sirenko@ilt.kharkov.ua*

Ю.Т. Петрусенко

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина*

Статья поступила в редакцию 3 апреля 2008 г.

Исследованы магнитные свойства слоистого металла с гексагональной структурой кристаллической решетки  $2\text{H-NbSe}_2$  и влияние на них облучения электронами высокой энергии. Показано, что основная часть магнитной восприимчивости — парамагнетизм свободных носителей заряда Паули. Низкотемпературные отклонения от парамагнетизма Паули обусловлены оборванными межатомными связями, присутствующими в небольшом количестве даже в необлученных образцах.

Досліджено магнітні властивості шаруватого металу з гексагональною структурою кристалічної ґратки  $2\text{H-NbSe}_2$  і вплив на них опромінення електронами високої енергії. Показано, що основна частина магнітної сприйнятливості є парамагнетизм вільних носіїв заряду Паулі. Низькотемпературні відхилення від парамагнетизму Паулі обумовлені обірваними міжатомними зв'язками, що є присутніми у невеликій кількості навіть у неопроміненних зразках.

PACS: 74.25.Na Магнитные свойства;

72.15.Jf Термоэлектрические и термомагнитные эффекты.

Ключевые слова: магнитная восприимчивость, дихалькогенид ниобия, электронный парамагнетизм.

### Введение

Слоистый металл гексагональной модификации  $2\text{H-NbSe}_2$  вызывает повышенный интерес, так как при охлаждении до температуры  $T_{CDW} = 32,5$  К в нем возникает волна зарядовой плотности [1], а при дальнейшем охлаждении он переходит в сверхпроводящее состояние,  $T_{SN} = 7,2$  К [2].

Среди прочих исследовались и его магнитные свойства [3,4]. Есть некоторое несоответствие результатов этих работ, кроме того, осталась невыясненной причина отклонения от парамагнетизма свободных носителей заряда Паули [5] в области низких температур. В связи с этим мы вновь обратились к исследованию тем-

пературной зависимости магнитной восприимчивости  $2\text{H-NbSe}_2$ , привлекая к тому же облучение образцов электронами высокой энергии (doping by electrons).

### Методика эксперимента

Исследовали как порошкообразные, так и монокристаллические образцы. Качество образцов высокое, во всяком случае, ширина сверхпроводящего перехода монокристаллов не превышала  $\Delta T_{SN} = 0,02$  К, а отношение электросопротивления при комнатной температуре к сопротивлению при  $T = 10$  К превышало 30 ( $\rho_{300\text{K}}/\rho_{10\text{K}} \geq 30$ ), что характерно для наиболее совершенных монокристаллов  $\text{NbSe}_2$ .

Для измерения магнитной восприимчивости применялся SQUID-магнитометр. Облучение образцов электронами высокой энергии (2,4 МэВ) проводилось на ELIAS ускорителе (Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАНУ)

Мы ограничились дозами:  $M_1 = 22$  Мрад ( $10^{15}$  электрон/см<sup>2</sup>),  $M_2 = 220$  Мрад ( $10^{16}$  электрон/см<sup>2</sup>),  $M_3 = 2200$  Мрад ( $10^{17}$  электрон/см<sup>2</sup>).

### Экспериментальные результаты

Острый пик магнитной восприимчивости, наблюдаемый ранее в работе [3], мы получали лишь тогда, когда пренебрегали предосторожностями против проникновения воздуха в область расположения исследуемого образца. При соблюдении предосторожностей пик не наблюдался. Поэтому появление пика мы считаем артефактом, связанным с магнитными свойствами отвердевшего воздуха, т. е. твердого раствора  $O_2-N_2$  [6].

В температурном интервале 50–150 К магнитная восприимчивость как монокристаллических, так и порошкообразных образцов от температуры почти не зависит (рис. 1). Однако при низкой температуре ( $T < 50$  К) видна воспроизводимая особенность, наблюдавшаяся на SQUID-магнитометре как в лаборатории низких температур Сарагосского университета, так и в Физико-техническом институте низких температур в Харькове.

Для выяснения причины появления низкотемпературной особенности магнитной восприимчивости нами проведены измерения на образцах предварительно облученных разными дозами высокоэнергетических электронов. Результаты представлены на рис. 2. Напряженность магнитного поля во всех случаях  $H = 5$  Тл.

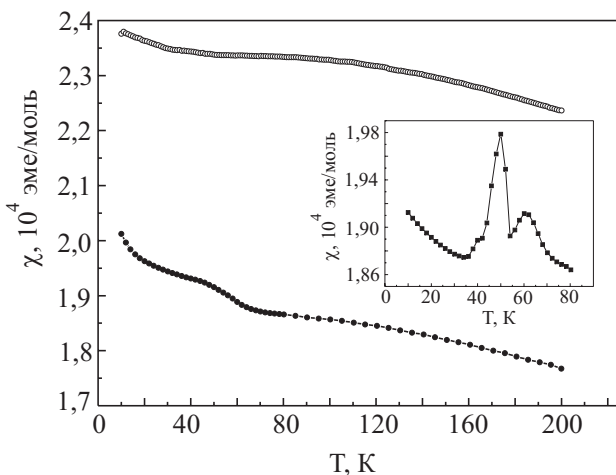


Рис. 1. Сравнение температурных зависимостей намагниченности монокристаллического (○) и порошкообразного (●) образцов NbSe<sub>2</sub>. На вставке — пик восприимчивости, обусловленный адсорбированным кислородом.

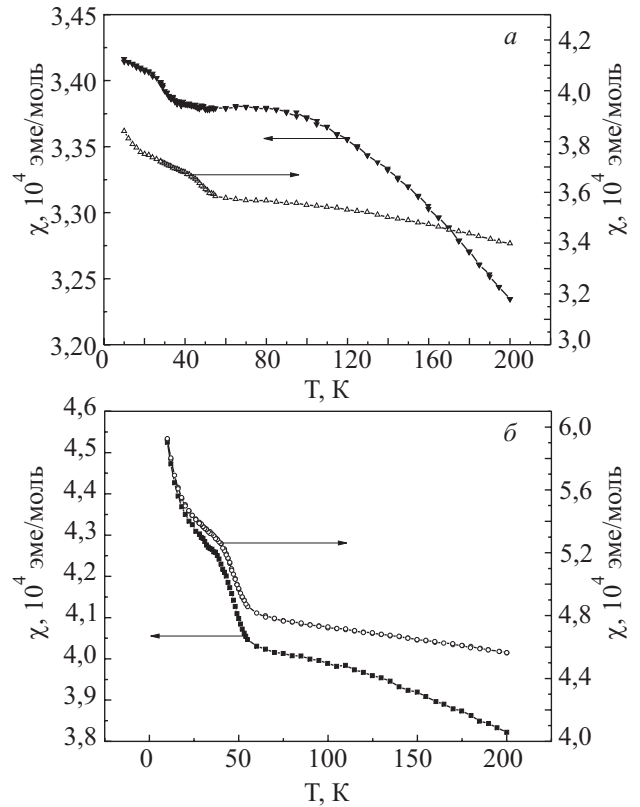


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости облученных разными дозами электронов образцов NbSe<sub>2</sub> ( $H \parallel c$ ): а —  $D_{M0} = 0$  (▼),  $D_{M1} = 22$  Мрад (△); б —  $D_{M2} = 220$  Мрад (■),  $D_{M3} = 2200$  Мрад (○).

Отметим, что полевая зависимость намагниченности для всех температур линейна. На рис. 2 следует прежде всего обратить внимание на зависимость абсолютного значения магнитной восприимчивости от дозы облучения. Такая зависимость представлена на рис. 3 для температуры 60 К, соответствующей области практически отсутствия температурной зависимости магнитной восприимчивости. Поэтому естественно  $\chi(60$  К) отождествлять с парамагнетизмом Паули  $\chi_P$ . Зависит от дозы облучения и величина низкотемпературного отклонения от температурно-независимой части восприимчивости. Эта зависимость также представлена на рис. 3. Видно, что  $\Delta\chi_{LT} = \chi(10$  К) –  $\chi(60$  К) возрастает с ростом дозы.

С другой стороны, наблюдается небольшое отклонение от температурно-независимой части магнитной восприимчивости в области температур выше 100 К. Чтобы проиллюстрировать это «высокотемпературное» отклонение, на рис. 4 представлены температурные зависимости разности  $\Delta\chi_N = \chi(T) - \chi(60$  К) для всех четырех образцов.

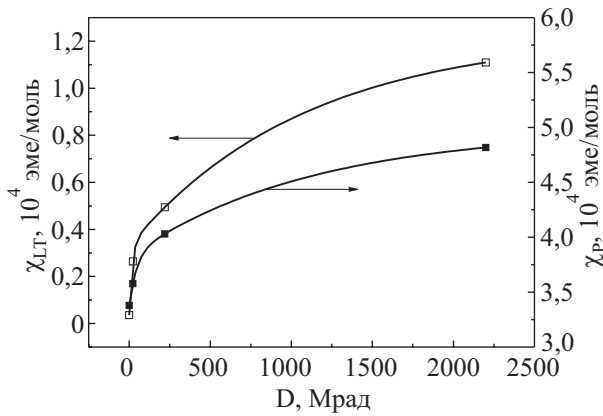


Рис. 3. Зависимости от дозы облучения температурно-независимой части восприимчивости  $\chi_P = \chi(60\text{ K})$  (■) и низкотемпературного отклонения от нее  $\Delta\chi_{LT} = \chi(10\text{ K}) - \chi(60\text{ K})$  (□) (Н||с).

### Обсуждение результатов

Естественно предположить, что температурно-независимая часть магнитной восприимчивости обусловлена парамагнетизмом Паули [5] свободных носителей зарядов

$$\chi_P = \frac{3}{2} \frac{n \mu_B^2}{E_F},$$

где  $E_F$  — энергия Ферми,  $n$  — концентрация носителей,  $\mu_B$  — магнетон Бора.

Эта формула справедлива, пока тепловая энергия намного меньше энергии Ферми:  $kT \ll E_F$ . При высоких температурах появляются температурно-зависи-

мые поправки, однако для обычных металлов такие температуры очень высоки. В случае малой концентрации носителей, а таким металлом, по-видимому, и является  $2\text{H-NbSe}_2$ , величина  $E_F$  не столь велика и нарушение неравенства  $kT \ll E_F$  может наступить при невысоких температурах. Если предположить, что облучение электронами повышает концентрацию носителей заряда, то в соответствии с приведенной формулой возрастают  $\chi_P$  и  $E_F$ . Возрастание  $E_F$  смещает отклонение от температурно-независимой части восприимчивости в сторону больших температур.

Низкотемпературное отклонение от температурно-независимой магнитной восприимчивости, по-видимому, обусловлено возникновением разорванных связей (dangling bonds) под влиянием облучения электронами. То обстоятельство, что очень небольшое низкотемпературное отклонение от температурно-независимой части восприимчивости (т.е. от  $\chi_P$ ) наблюдается и для необлученных образцов, свидетельствует о том, что небольшое количество разорванных связей спонтанно существует и в необлученных образцах.

Поведение магнитной восприимчивости в базисной плоскости  $\chi_{ab}(T)$  в общих чертах подобно поведению  $\chi_c(T)$ . Однако влияние облучения не столь однозначно в случае  $\chi_{ab}(T)$ . Это можно объяснить, предположив, что разорванные связи образуют цепочки, ориентированные в базисной плоскости  $ab$  определенным образом. Такое предположение вполне оправданно, так как при облучении электронами возможно даже возникновение в  $\text{NbSe}_2$  нанотрубок [7].

При измерении магнитной восприимчивости  $\chi_{ab}$  ориентация магнитного поля для одних образцов могла оказаться близкой к направлению цепочек разорванных связей, а для других — нет. Это и объясняет различие зависимостей  $\chi_{ab}(T)$  для разных образцов.

### Выводы

Показано, что основная часть магнитной восприимчивости  $2\text{H-NbSe}_2$  обусловлена парамагнетизмом Паули свободных носителей заряда.

Наблюдаемое отклонение от парамагнетизма Паули в области низких температур обусловлено наличием локальных парамагнитных центров, например разорванных межатомных связей, возникающих при облучении электронами, но существующих в очень малом количестве и в необлученных образцах. Отклонение от температурно-независимой восприимчивости при повышенных температурах обусловлено поправками, возникающими при нарушении неравенства  $kT \ll E_F$  в случае малого  $E_F$ , что, очевидно, и реализуется для  $\text{NbSe}_2$ .

Исследования финансировались Украинским научно-техническим центром и Национальной академией наук Украины в рамках гранта № 4119 и гранта МЕСД МАТ05/1272 и NANORACAT.

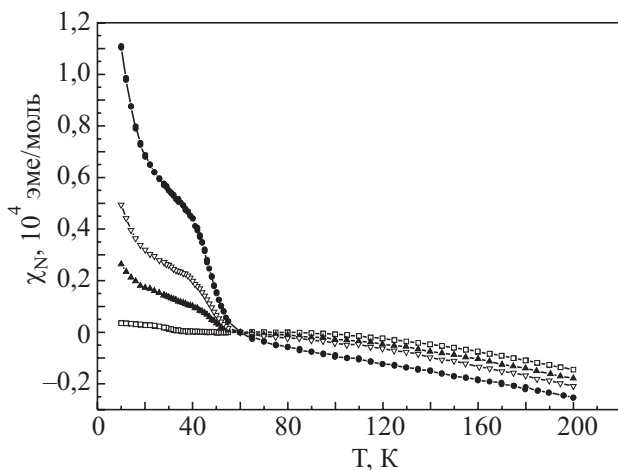


Рис. 4. Температурные зависимости «нормированной» магнитной восприимчивости  $\Delta\chi_N = \chi(T) - \chi(60\text{ K})$  образцов  $2\text{H-NbSe}_2$ , облученных электронами (Н||с,  $H = 5\text{ Тл}$ ). Дозы облучения:  $D_{M0} = 0$  (▼),  $D_{M1} = 22\text{ Мрад}$  (△);  $D_{M2} = 220\text{ Мрад}$  (■),  $D_{M3} = 2200\text{ Мрад}$  (○).

1. E. Revolinski, G.A. Spiering, and D.J. Beerntsen, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1029 (1965).
2. P.M. Williams, C.B. Scruby, and G.J. Tatlock, *Solid Status Commun.* **17**, 1197 (1975).
3. H.N. Lee, M. Garcia, H. McKinzie, and A. Wold, *J. Solid State Chemistry* **1**, 190 (1970).
4. M. Marezio, P.D. Dernier, A. Menth, and G.W. Hull, Jr, *J. Solid State Chemistry* **4**, 425 (1972)
5. W. Pauly, *Naturwissenschaften* **12**, 741 (1924).
6. Yu.A. Freiman and H.G. Jodl, *Phys. Rep.* **401**, 1 (2004).
7. D.H. Galvan, J.-H. Kim, M.B. Marple, and E. Adam, *Fullerens Sci., Technology* **9**, 225 (2001).

### On magnetic susceptibility of niobium diselenide

J. Bartolome, E. Bartolome, V.V. Eremenko, V.V. Ibulaev, V.A. Sirenko, and Yu.T. Petrusenko

Magnetic properties of the metallic layered compound with a hexagonal crystal structure  $2H-NbSe_2$  is investigated with insight into their dependence on high-energy electron irradiation. Pauli paramagnetism of free electrons is shown to dominate the magnetic susceptibility. Low-temperature deviation from the Pauli paramagnetism results from the broken bonds which exist to a small extent even in virgin (not irradiated) samples.

PACS: 74.25.Ha Magnetic properties;  
72.15.Jf Thermoelectric and thermomagnetic effects.

Keywords: magnetic susceptibility, niobium dichalcogenide, electronic paramagnetism.