

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 538.945

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ДИСЕЛЕНИДОМ ТИТАНА
НА МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА FeTe

© 2023 г. Е. Кислов^{а, *}, Н. В. Селезнева^а, Е. М. Шерокалова^а, А. С. Волегов^а,
Д. К. Кузнецов^а, Н. В. Баранов^{а, б}

^аИнститут естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,
просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083 Россия

^бИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: eu.kislov@gmail.com

Поступила в редакцию 02.08.2023 г.

После доработки 28.08.2023 г.

Принята к публикации 19.09.2023 г.

Впервые получены образцы на основе теллурида железа, допированные диселенидом титана $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$), проведено их исследование с помощью рентгеновской дифракции, а также измерений электрических и магнитных свойств. Показано, что добавление небольшого количества диселенида титана к однофазному теллуриду железа с тетрагональной кристаллической структурой приводит к снижению температуры Нееля, сжатию кристаллической решетки и появлению сверхпроводимости при $y \geq 0.04$. Максимальная температура начала сверхпроводящего перехода $T_c^{\text{onset}} \sim 13$ К наблюдается для образца с номинальным составом $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_{0,1}$. Обнаружена зависимость поведения электрического сопротивления при температуре ниже T_c^{onset} от значения приложенного тока, что может свидетельствовать о проявлении сверхпроводимости, характерной для гранулированных сверхпроводников.

Ключевые слова: сверхпроводимость, халькогениды переходных металлов, слоистая кристаллическая структура, магнитное состояние, удельное электрическое сопротивление

DOI: 10.31857/S0015323023601459, EDN: CKMRKZ

ВВЕДЕНИЕ

Открытие сверхпроводимости в селениде железа FeSe, характеризующемся сложным взаимодействием между сверхпроводимостью, магнетизмом и нематичностью [1, 2], вызвало дополнительный интерес к другим халькогенидам и пниктидам железа [3]. Эти материалы, относящиеся к так называемой группе “11”, являются удобными объектами для исследования благодаря простоте кристаллической структуры. Известно, что замещения по подрешеткам железа и халькогена в соединениях FeCh ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$) с тетрагональной кристаллической структурой типа PbO и пространственной группой $P4/nmm$ существенно влияют на их свойства [4–6]. Например, замена 50% селена теллуrom в соединении FeSe, имеющем переход в сверхпроводящее состояние при $T_c \approx 8$ К [7], приводит к повышению критической температуры до $T_c \sim 12–15.2$ К для $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ в зависимости от методики приготовления образца и избытка или недостатка железа [4, 6, 8, 9]. В отличие от сверхпроводящего FeSe, изоструктурное

соединение Fe_{1+z}Te с небольшим избытком железа ($z \sim 0.03–0.13$) не обнаруживает перехода в сверхпроводящее состояние и претерпевает структурное превращение, которое сосуществует с переходом из парамагнитного в антиферромагнитное состояние ниже $T \sim 67–70$ К (см., напр., [10, 11]). В зависимости от соотношения Fe : Te в соединении Fe_{1+z}Te могут наблюдаться два типа структурных превращений: из тетрагональной к моноклинной (пространственная группа $P21/m$) или орторомбической ($Pmmn$) фазе [9, 11–15]. Следует отметить, что, несмотря на отсутствие сверхпроводимости в Fe_{1+z}Te , теория функционала плотности предсказывает более высокую температуру сверхпроводящего перехода в допированном теллуриде железа за счет более стабильной волны спиновой плотности по сравнению с FeSe и FeS [16]. Многие исследования показывают, что замена теллура селеном или серой в FeTe приводит к подавлению магнитного порядка и возникновению сверхпроводимости [17–22]. Более того, установлено [12, 17], что при замещении атомов теллура селеном или серой при опреде-

ленных концентрациях становится возможным сосуществование магнитного упорядочения и сверхпроводящего состояния.

Влияние замещений в металлической и халькогенной подрешетках на сверхпроводящие свойства халькогенидов железа оказывается достаточно сложным из-за многозонной структуры таких сверхпроводников. Изовалентные замещения в подрешетке халькогена приводят к изменению волнового вектора от $(0, \pi)$ для FeTe к (π, π) в системе $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ и появлению объемной сверхпроводимости [19]. Кроме того, избыточные ионы железа, располагающиеся в междоузлиях решетки, могут оказывать множественное влияние на сверхпроводящие свойства материала: вносить дополнительные электроны [23], индуцировать слабую локализацию заряда, а также приводить к магнитным флуктуациям $(\pi, 0)$, которые не способствуют сверхпроводящему спариванию [24]. Замещение теллура селеном (в системе $\text{Fe}_{1+z}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$) [17] или серой ($\text{Fe}_{1+z}\text{S}_x\text{Te}_{1-x}$) [20] приводит к постепенному снижению температуры магнитного упорядочения и появлению перехода в сверхпроводящее состояние. Исследования эффектов замещения в Fe-подрешетке FeTe, в свою очередь, показали, что замена железа никелем [25, 26], кобальтом [27], калием [28] или медью [29] снижает температуру магнитного упорядочения, но перехода в сверхпроводящее состояние не происходит.

Следует отметить, что примесные фазы и ионы сверхстехиометрического железа оказывают существенное влияние на сверхпроводящие и транспортные свойства халькогенидов железа из-за появления структурных искажений и напряжений в кристаллической решетке основной тетрагональной фазы [30, 31]. Избыток ионов железа приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда, что увеличивает проводимость материала, но с другой стороны, эти ионы выступают в роли дополнительных рассеивающих центров. Методика приготовления и скорость охлаждения, а значит, и наличие включений определяют не только характеристики сверхпроводящего перехода, но и существование сверхпроводимости в целом (см., напр., [31]). В работе [32] исследуется эффект замещения избытка железа в $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$ различными переходными металлами. Обнаружено, что при замещении избыточного железа титаном в образце $\text{FeTi}_{0,01}\text{Se}$, полученном путем естественного охлаждения и закалки, прямой зависимости между температурой перехода T_c и объемной долей сверхпроводящей фазы нет. Так, естественно охлажденный образец с большой объемной долей сверхпроводящей фазы имеет температуру перехода всего $T_c = 8$ К, тогда как закаленный образец с малой долей сверхпроводящей фазы демонстрирует более высокую критическую температуру $T_c = 12$ К [32].

Следовательно, интерес могут представлять не только однородные и однофазные образцы, но и образцы с включениями и дополнительными фазами. Кроме того, наличие включений, соизмеримых с длиной когерентности, может существенно влиять на величину критического тока образцов.

Другим способом улучшения сверхпроводящих характеристик образцов является отжиг не только в вакууме, но и в атмосфере различных газов (кислород, азот) или паров (селен, сера, теллур и др.) [33–37]. В частности, было обнаружено, что длительная выдержка Fe_{1+z}Te на воздухе [33, 34], облучение ионами кислорода [34], а также обработка в атмосфере паров Se или Te [35] приводят к индуцированию сверхпроводимости. В работе [36] показано, что отжиг в атмосферах CaF_2 или SmF_3 также приводит к заметному улучшению сверхпроводящих свойств монокристаллов $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0,6}\text{Se}_{0,4}$. Отжиг в атмосфере азота, в свою очередь, не приводит к возникновению сверхпроводимости [37].

Целью настоящей работы является исследование влияния допирования антиферромагнитного соединения $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}$ диселенидом титана TiSe_2 на электрические и магнитные свойства. Исходный образец TiSe_2 , использованный в нашей работе в качестве допанта, не проявляет сверхпроводящих свойств при нормальных условиях. Как сообщается в литературе (см., напр., [38]), приложение давления к $1T\text{-TiSe}_2$ может привести к появлению сверхпроводимости ниже $T_c = 1.8$ К при $P = 3$ ГПа. Предполагали, что при допировании теллурида железа диселенидом титана атомы Se займут позиции теллура, а атомы Ti, не обладающие собственным магнитным моментом, будут занимать позиции железа в тетрагональной структуре FeTe. Атомы титана, предположительно, будут выступать источниками дополнительных напряжений внутри кристаллической решетки образцов, что, согласно [30, 31], должно положительно сказаться на сверхпроводящих свойствах по сравнению с образцами с замещением только в халькогенной подрешетке.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы с номинальными составами $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$) были получены в два этапа. На первом этапе путем плавления были приготовлены образцы $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}$ в двойных вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 920°C с последующей закалкой до комнатной температуры с использованием в качестве исходных материалов порошка железа (99.98%) и кусочков теллура (99.99%). На втором этапе полученные образцы измельчали, смешивали с порошком TiSe_2 в определенных пропор-

циях, прессовали, а затем вновь плавляли при 920°C с аналогичной термической обработкой. Полученные образцы измельчали, прессовали, а затем отжигали в течение 340 ч при температуре 400°C для гомогенизации.

Фазовый состав и структура образцов исследованы методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, для удаления $\text{CuK}\beta$ -вклада использовали Ni-фильтр) с позиционно-чувствительным детектором LynxEye. Анализ полученных рентгенограмм осуществляли в программном пакете FullProf [39]. Изучение морфологии поверхности и химический анализ образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе Auriga (Carl Zeiss, Германия) с EDX детектором. Использовано оборудование Уральского центра коллективного пользования "Современные нанотехнологии" (Уральский федеральный университет, рег. № 2968) при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-677). Данные электрического сопротивления получены стандартным четырехконтактным методом в диапазоне температур от 2 до 180 К при различных значениях тока 0.1 и 10 мА. Для измерения температурных зависимостей электрического сопротивления всех составов использовали поликристаллические образцы размером $\sim 2 \times 2 \times 6 \text{ мм}^3$. Температурные и полевые зависимости намагниченности измеряли с помощью СКВИД-магнитометра MPMS XL-7 в диапазоне температур 2–100 К и в магнитных полях до 70 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы исходного и допированных образцов системы $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$) приведены на рис. 1а.

Ввиду отсутствия на рентгенограмме дополнительных брэгговских рефлексов, образец $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ характеризуется как однофазный с тетрагональной структурой типа PbO , описываемой пространственной группой $P4/nmm$. Параметры решетки $a = 3.825(6) \text{ \AA}$ и $c = 6.287(2) \text{ \AA}$ согласуются с ранее опубликованными данными [26, 40]. Следует отметить небольшой разброс значений кристаллографических параметров и температуры магнитного упорядочения для этого соединения в литературе, что, по-видимому, является следствием различий в стехиометрии. По сравнению с исходным образцом $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ во всех допированных образцах обнаружено присутствие примесных фаз. При добавлении диселенида титана с минимальной концентрацией $y = 0.04$ наблюдается фазовое расслоение и образование фробергита FeTe_2 [41, 42] (отмечен стрелками на рис. 1а). Помимо тетрагональной фазы и фробергита FeTe_2 (пространственная группа $Pnmm$), в образце с концен-

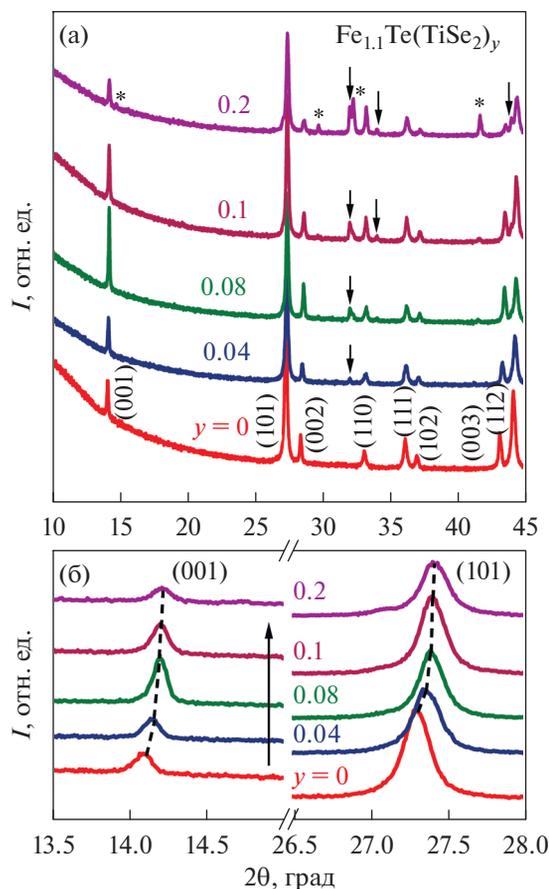


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ с различным содержанием TiSe_2 (а) и смещение пиков (001) и (101) основной тетрагональной фазы при допировании (б). Стрелками указаны пики, относящиеся к фазе FeTe_2 ; звездочками указано положение рефлексов, связанных с фазой Ti_2Se_3 .

трацией допанта $y = 0.2$ также присутствует фаза Ti_2Se_3 (пространственная группа $P\bar{3}1c$, [43]), отмеченная звездочками на рис. 1а. С повышением концентрации диселенида титана наблюдается постепенный рост интенсивности пиков, связанных с фробергитом, что свидетельствует об увеличении объемной доли фазы FeTe_2 .

Допирование образцов диселенидом титана также приводит к изменению положения и интенсивности брэгговских рефлексов, связанных с основной тетрагональной фазой. Как следует из рис. 1б, на котором показана эволюция пиков (001) и (101) для всех полученных образцов, наблюдается заметный сдвиг обоих пиков в сторону более высоких значений 2θ по сравнению с исходным $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$. Учитывая меньший ионный радиус Se по сравнению с Te, эти изменения свидетельствуют о частичном замещении атомов теллура селеном; по-видимому, также имеет место

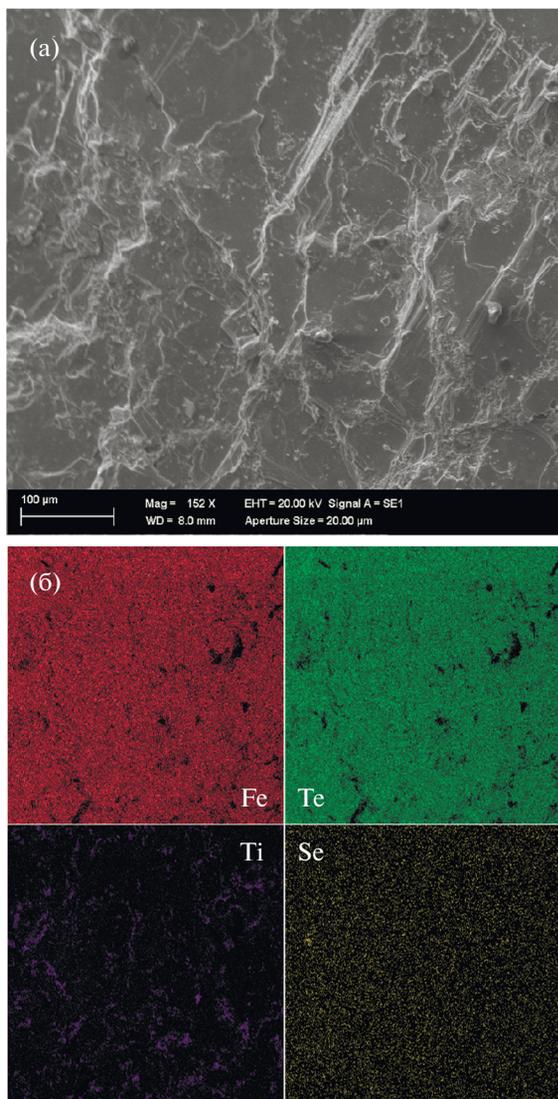


Рис. 2. Изображение морфологии поверхности, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (а), а также изображения элементного картирования (б) образца с номинальным составом $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_{0.08}$.

замещение атомов железа титаном в тетрагональной решетке.

Для изучения морфологии поверхности и определения химического состава был выполнен SEM- и EDX-анализ образца с $y = 0.08$. Данные SEM и картирования представлены на рис. 2. Реальный химический состав образца по данным EDX был рассчитан как $\text{Fe}_{1.07}\text{TeTi}_{0.07}\text{Se}_{0.13}$, что близко к номинальному $\text{Fe}_{1.1}\text{TeTi}_{0.08}\text{Se}_{0.16}$. Как видно из картографических изображений (рис. 2б), распределение Fe, Se и Te достаточно равномерно по всему объему образца, при этом четко выделяются области скопления атомов титана.

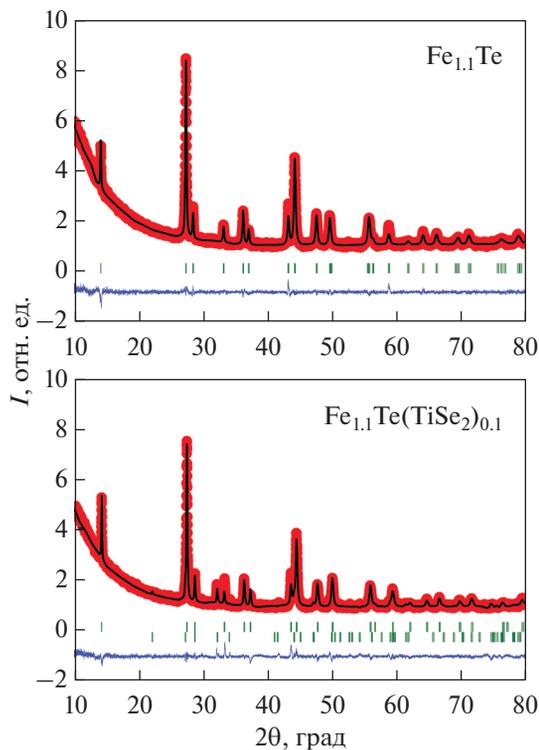


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы исходного $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ (а) и допированного $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_{0.1}$ (б) образцов. Вертикальные риски указывают положение соответствующих брэгговских рефлексов: верхний ряд – тетрагональная фаза на основе FeTe (пространственная группа $P4/nmm$), нижний ряд – орторомбическая фаза FeTe_2 (пространственная группа $Pnmn$).

В табл. 1 приведены данные расчета структурных параметров исходных и допированных образцов системы $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$, полученных методом Ритвельда.

Примеры рассчитанных дифрактограмм приведены на рис. 3.

На рис. 4а, 4б показаны изменения структурных параметров, а также объема элементарной ячейки и отношения c/a тетрагональной решетки в зависимости от номинального содержания ди-селенида титана. Предполагали, что добавление TiSe_2 к исходному $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ приведет к замещению теллура селеном с меньшим ионным радиусом, сжатию кристаллической решетки вдоль оси c , а также изменению магнитных и транспортных свойств. Как следует из рис. 4а, действительно, добавление TiSe_2 приводит к анизотропному сжатию тетрагональной решетки фазы на основе FeTe: параметр c уменьшается примерно на $\sim 1\%$, в то время как изменение параметра a не превышает 0.3% при увеличении концентрации допанта до $y = 0.2$. Объем тетрагональной решетки, а также отношение c/a уменьшаются с увеличением содержания TiSe_2 (рис. 4б).

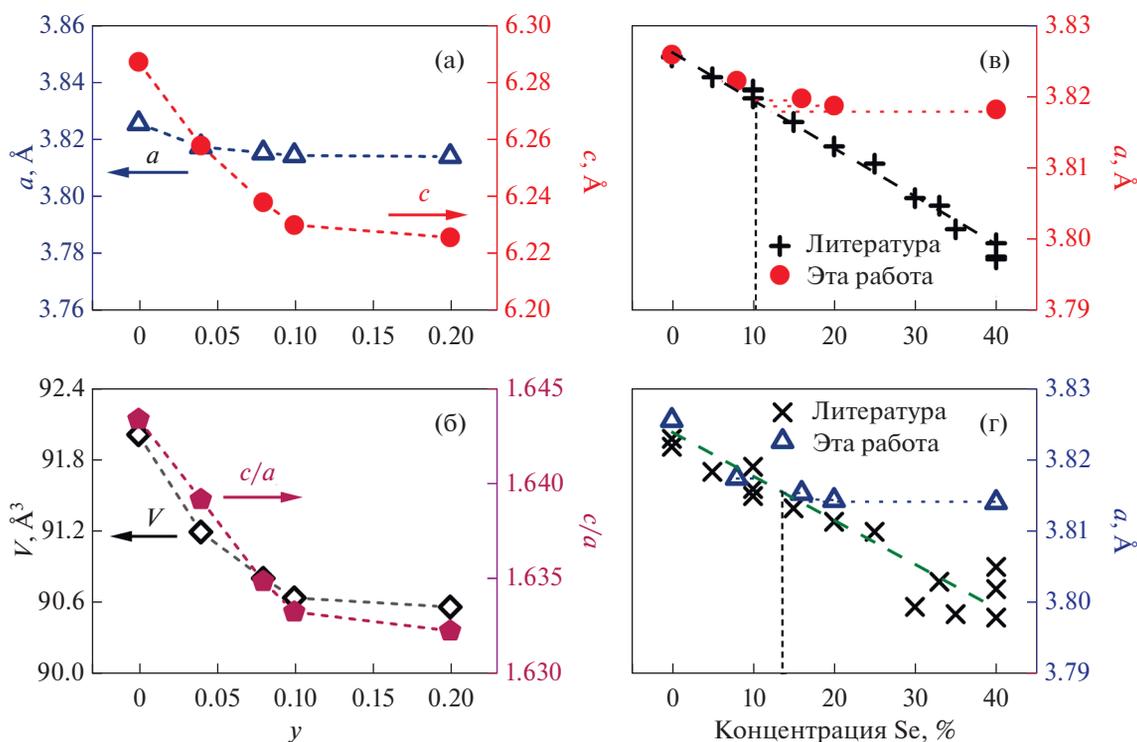


Рис. 4. Изменение параметров решетки a и c (а) и изменение объема элементарной ячейки и отношения c/a тетрагональной фазы (б) в зависимости от номинального содержания TiSe_2 в системе $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$; изменение параметров c (в) и a (г) структуры типа PbO в зависимости от номинального содержания селена в образцах $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$. Погрешности находятся в пределах размеров символов. Символы (+) и (×) соответствуют значениям параметров c и a решетки в системе $\text{Fe}_{1+z}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, взятым из литературных данных [12, 44–49]. Концентрация селена определялась как процентное содержание Se в ряду $\text{Fe}_z\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ с замещениями только позиций теллура.

Принимая во внимание литературные данные [4, 6, 8], свидетельствующие о формировании структуры типа PbO в соединениях $\text{Fe}_{1+z}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ во всем диапазоне концентраций ($0 \leq x \leq 1$), изменение наклона структурных параметров (рис. 4а, 4б) тетрагональной фазы в $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ при $y \approx 0.08$ может быть связано с достижением предела растворимости титана в этой фазе. В пользу этого предположения свидетельствует появление фазы типа Ti_2Se_3 при увеличении содержания допанта выше $y = 0.1$ (см. рис. 1). На рис. 4в, 4г показано изменение параметров решетки c и a структуры типа PbO в зависимости от содержания селена в наших образцах $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ вместе с данными для системы $\text{Fe}_{1+z}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, взятыми из литературы [12, 44–49].

В отличие от близкого к линейному уменьшению параметра c в соединениях $\text{Fe}_{1+z}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, изменение c в системе $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ отклоняется от прямой линии (рис. 4в), когда содержание селена в образцах превышает ~ 10 ат. %. Значения параметра a для замещенных соединений $\text{Fe}_{1+z}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, взятые из литературы, имеют заметный разброс (рис. 4г), однако они также обнаруживают тен-

денцию к уменьшению с увеличением содержания селена. Такой разброс значений a , по-видимому, обусловлен различиями в способе получения образцов, а также различной концентрацией избытка железа в соединениях. Как видно из рис. 4г, изменение параметра a тетрагональной фазы в допированных образцах $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ повторяет тенденцию, наблюдаемую в $\text{Fe}_{1+z}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ вплоть до примерно 12 ат. % селена.

Для дальнейшего изучения влияния допирования были измерены температурные зависимости электрического сопротивления всех полученных образцов. На рис. 5 представлены температурные зависимости нормированного электрического сопротивления $\rho(T)/\rho(T = 180 \text{ K})$ образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$). Установлено, что абсолютные значения электрического сопротивления поликристаллических образцов находятся в пределах $(2.5\text{--}15.0) \times 10^{-5} \text{ Ом м}$ при 180 К.

Наблюдаемый для исходного образца $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ излом, связанный со структурным переходом и появлением магнитного упорядочения, для допированных образцов практически не заметен. В отличие от исходного $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ ($y = 0$), не обладающего перехо-

Таблица 1. Структурные параметры тетрагональной^a фазы на основе анализа образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ методом Ритвельда

| Параметр | Номинальные составы образцов | | | | |
|--------------------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | $y = 0$ | 0.04 | 0.08 | 0.1 | 0.2 |
| $a, \text{Å}$ | 3.825(6) | 3.817(5) | 3.815(9) | 3.813(5) | 3.814(1) |
| $c, \text{Å}$ | 6.287(2) | 6.257(4) | 6.238(1) | 6.230(1) | 6.225(8) |
| c/a | 1.643(4) | 1.639(2) | 1.634(9) | 1.633(3) | 1.632(3) |
| $V, \text{Å}^3$ | 92.015(1) | 91.198(1) | 90.834(1) | 90.603(1) | 90.569(1) |
| Fe2/Ti (z) | 0.730(1) | 0.694(1) | 0.841(6) | 0.920(1) | 0.973(3) |
| Te (z) | 0.282(4) | 0.282(1) | 0.285(9) | 0.284(5) | 0.280(3) |
| Se (z) | – | 0.282(1) | 0.285(9) | 0.284(5) | 0.280(3) |
| Fe1 (занятость) | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| Fe2/Ti (занятость) | 0.068 | 0.043 | 0.106 | 0.108 | 0.031 |
| Te (занятость) | 1.000 | 0.948 | 0.908 | 0.876 | 0.872 |
| Se (занятость) | – | 0.052 | 0.092 | 0.124 | 0.128 |
| R_p | 2.47 | 3.42 | 3.57 | 3.04 | 3.83 |
| R_{wp} | 3.34 | 4.56 | 4.92 | 4.23 | 5.33 |
| R_{Bragg} | 2.67 | 6.87 | 7.19 | 3.52 | 3.02 |
| χ^2 | 1.67 | 1.94 | 2.24 | 2.37 | 2.66 |

^aПр. группа: $P4/nmm$, Fe1 – (3/4, 1/4, 0), Fe2 / Ti – (1/4, 1/4, z), Te – (1/4, 1/4, z), Se – (1/4, 1/4, z).

дом в сверхпроводящее состояние, температурные зависимости нормированного электросопротивления всех допированных образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ демонстрируют резкий спад с понижением температуры, что свидетельствует о начале сверхпроводящего перехода. Однако при токе 10 мА нулевого

значения сопротивления ни для одного из образцов достичь не удалось. Этот результат может быть связан с неоднородностью образцов, наличием примесных фаз и малым объемом сверхпроводящей фазы. Измерения сопротивления допированных образцов при различных значениях тока по-

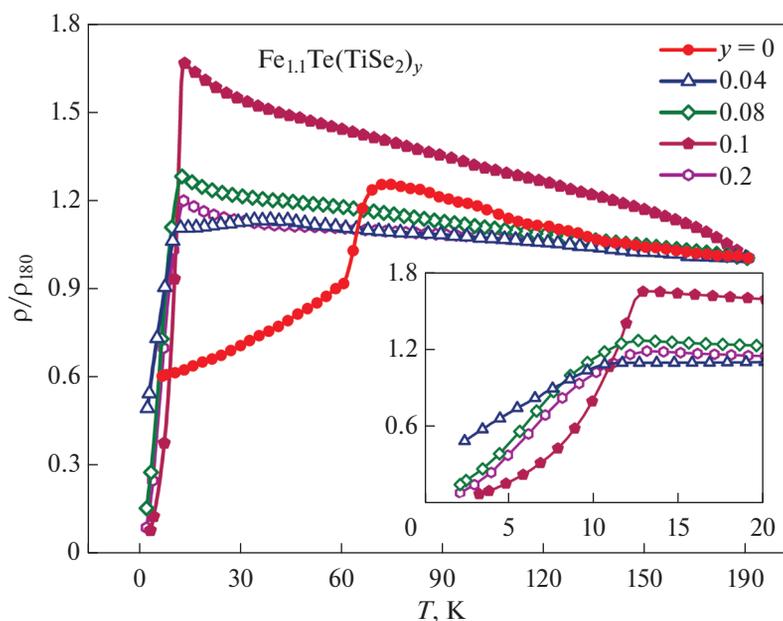


Рис. 5. Температурные зависимости нормированного электрического сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$, измеренные при $I = 10$ мА. На вставке показаны зависимости $\rho(T)/\rho_{180}$ при $T < 20$ К.

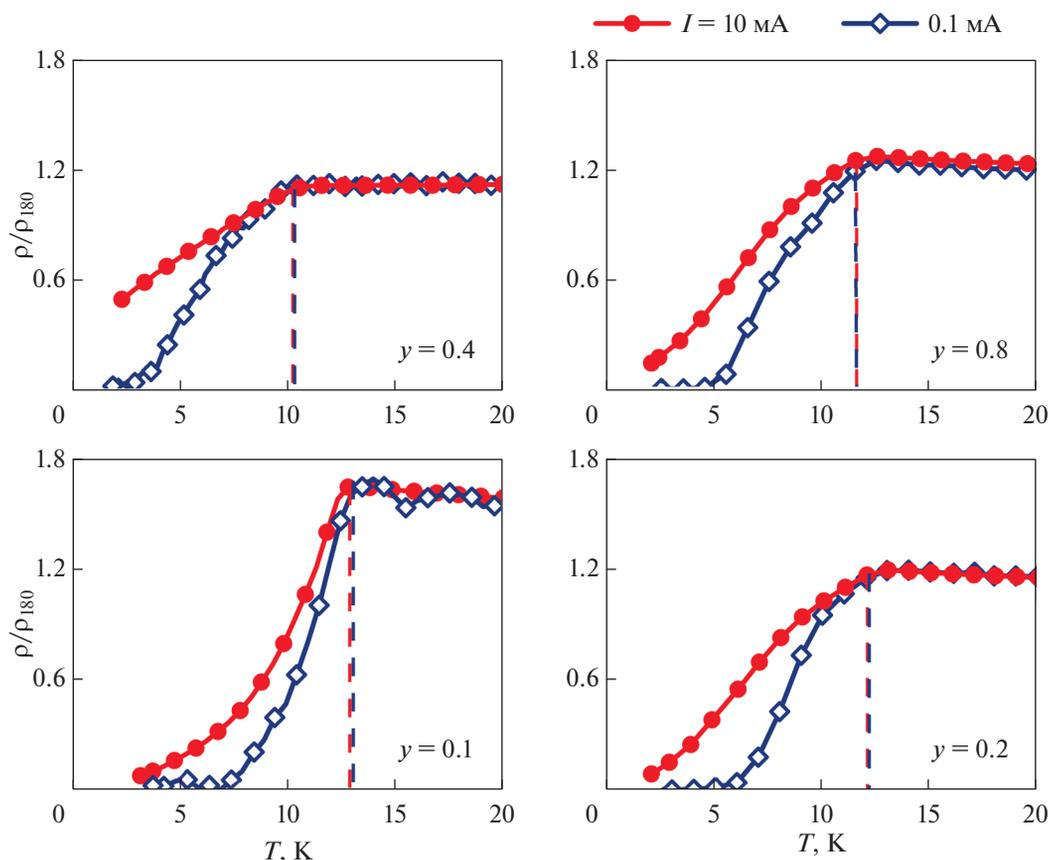


Рис. 6. Температурные зависимости нормированного электрического сопротивления образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ с различным содержанием TiSe_2 в области сверхпроводящего перехода при различных значениях тока ($I = 0.1, 10$ мА).

казали, что при уменьшении тока от 10 до 0.1 мА сопротивление отчетливо падает до нуля с понижением температуры (рис. 6).

Температура начала сверхпроводящего перехода имеет немонотонную зависимость от концентрации допанта: $T_c^{\text{res. onset}}$ увеличивается с ростом концентрации TiSe_2 от 10.2 К при $y = 0.04$ до максимального значения $T_c^{\text{res. onset}} = 13$ К при $y = 0.1$, а затем снижается при $y = 0.2$. Температура, при которой электрическое сопротивление падает до нуля $T_c^{\text{res. offset}}$, ведет себя аналогично температуре начала перехода и имеет немонотонную зависимость с максимумом при $y = 0.1$. Кроме того, из рис. 6 видно, что величина тока при измерениях практически не влияет на температуру начала перехода, но существенно влияет на его ширину. Такое поведение может свидетельствовать о провалении в допированных образцах сверхпроводимости, характерной для гранулированных сверхпроводников. Влияние гранулированности на транспортные и магнитные свойства было обнаружено также при исследовании тонких пленок материалов типа “11” (см., напр., [50]).

На рис. 7 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$, измеренные в режиме ZFC образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$). Чтобы более четко показать переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние при понижении температуры, измерения восприимчивости исходного образца $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ проводили при $H = 10$ кЭ. Измерения в поле $H = 30$ Э выявили аномалию вблизи $T = 125$ К, связанную с переходом Вервея в оксиде железа Fe_3O_4 , который, по-видимому, присутствует в образце. Следует отметить, что количество Fe_3O_4 довольно мало, так как на рентгенограмме его присутствие не выявляется (рис. 1). Изменение магнитной восприимчивости недопированного образца с ростом температуры в интервале 2–62 К незначительно, тогда как при нагреве в интервале 62–64 К восприимчивость резко возрастает с последующим монотонным уменьшением при дальнейшем повышении температуры. Резкое изменение $\chi(T)$, наблюдаемое в нашем образце $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ в районе ~ 63 К, согласуется с наблюдаемой при этой температуре аномалией на температурной зависимости электрического сопротивления (рис. 5) и ранее опубликованными данными [10, 11, 40, 51].

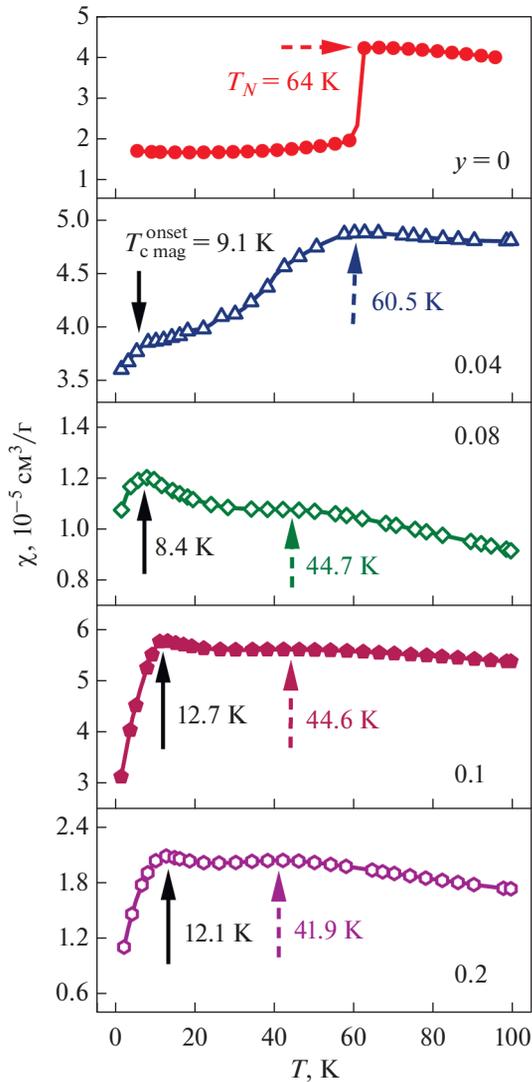


Рис. 7. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$). Сплошные стрелки указывают температуру начала сверхпроводящего перехода $T_c^{\text{mag, onset}}$, пунктирные стрелки относятся к температурам Нееля T_N соответствующих соединений. Магнитная восприимчивость измерялась в поле $H = 10$ кЭ для исходного образца ($y = 0$) и в поле 30 Э для всех допированных образцов.

Наблюдаемое в $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ поведение намагниченности вблизи фазового перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние является нетипичным для классических антиферромагнетиков, поскольку магнитный переход в этом соединении сопровождается структурными превращениями [15, 51]. Увеличение содержания TiSe_2 приводит к смещению аномалии на кривой $\chi(T)$, связанной с возникновением магнитного упорядочения, и соответствующей температуры Нееля

(показана пунктирными стрелками), от 64 К для исходного соединения до 42 К для образца с $y = 0.2$. Учитывая, что резких изменений восприимчивости (рис. 7) и электрического сопротивления (рис. 5) вблизи T_N в образцах с $y > 0$ не обнаружено, наблюдаемый в недопированном образце структурный переход, по-видимому, подавляется при допировании.

Снижение температуры магнитного упорядочения, аналогичное обнаруженному при допировании в системе $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$, наблюдали и при замещении селеном теллура в соединениях $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ (см., напр., [17]), и при частичном замещении теллура сурьмой в Fe_{1+z}Te [52]. При замещении теллура селеном снижение T_N с ростом концентрации проявляется еще сильнее. Согласно Martinelli и соавторам [12], дальний антиферромагнитный порядок в системе $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ подавляется уже при $x = 0.1$. Обнаружено, что замена атомов железа в образцах на основе Fe_{1+z}Te на Cu [29], Co и Ni [53], а также приложение давления до ~ 1.6 ГПа [54, 55] приводят к ослаблению антиферромагнитных взаимодействий, но не приводят к индуцированию сверхпроводимости.

Как видно из рис. 7, все допированные образцы $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$, в отличие от исходного, демонстрируют в области ниже 15 К явный спад магнитной восприимчивости, связанный с переходом в сверхпроводящее состояние. Точка излома соответствует температуре начала перехода и указана на рис. 7 сплошными стрелками. Как следует из данных по восприимчивости, температура начала сверхпроводящего перехода повышается с увеличением содержания TiSe_2 и достигает максимума $T_c^{\text{mag, onset}} \approx 12.7$ К для образца с $y = 0.1$, а затем снижается до 12.1 К для образца с $y = 0.2$, что хорошо согласуется с данными по электрическому сопротивлению. Кроме того, начиная с $y = 0.08$ ниже температуры Нееля наблюдается рост восприимчивости при охлаждении до T_c^{onset} . Такой подъем может быть связан с магнитной неоднородностью допированных образцов и образованием фазы типа FeTe_2 . Кроме того, в образцах могут возникать области (кластеры) ближнего магнитного порядка, связанные с замещением части атомов железа титаном при допировании диселенидом TiSe_2 . Следует отметить, что переход от антиферромагнитного поведения к состоянию спинового стекла с увеличением содержания допанта предполагали возможным в Ni, Co и Cu-замещенных образцах Fe_{1+z}Te [32, 53]. Как было показано в работах [56, 57], соединение FeTe_2 не проявляет дальнего магнитного порядка вплоть до 2 К в объемной и нанокристаллической форме; однако вклад Кюри–Вейсса, связанный с наличием малого эффективного магнитного момента ($\sim 0.3 \mu_B$ [56]) на атомах Fe в FeTe_2 , по-видимому,

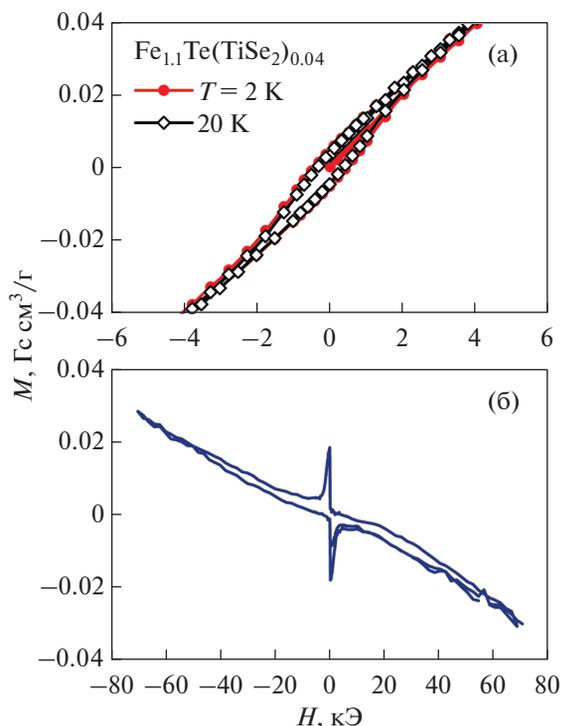


Рис. 8. Полевые зависимости намагниченности образца $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_{0.04}$ при $T = 2$ и 20 К (а) и диамагнитный вклад, полученный вычитанием кривых $M(H)$ (б).

также может приводить к росту магнитной восприимчивости, наблюдаемому при понижении температуры ниже ~ 30 К в $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$.

Для подтверждения появления сверхпроводящей фазы в $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ при допировании TiSe_2 были также измерены полевые зависимости намагниченности образцов. $M(H)$ получены при нескольких температурах, в том числе выше и ниже температуры сверхпроводящего перехода. Как следует из рис. 8а, зависимости намагниченности образца $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_{0.04}$, измеренные при $T = 2$ и 20 К, демонстрируют отсутствие заметного фер-

Таблица 2. Температура Нееля (T_N), температуры начала ($T_c^{\text{res. onset}}$) и окончания ($T_c^{\text{res. offset}}$) сверхпроводящего перехода ($I = 0.1$ мА) образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ с различным содержанием допанта

| Номинальный состав образцов | T_N , К | $T_c^{\text{res. onset}}$, К | $T_c^{\text{res. offset}}$, К |
|-----------------------------|-----------|-------------------------------|--------------------------------|
| $y = 0$ | 64 | — | — |
| 0.04 | 60.5 | 10.2 | 2.1 |
| 0.08 | 44.7 | 11.6 | 4.5 |
| 0.1 | 44.6 | 13 | 5.1 |
| 0.2 | 41.9 | 12.1 | 5 |

ромагнитного или ферромагнитного вклада; наблюдаемый малый магнитный гистерезис может быть связан с наличием областей (кластеров) с короткодействующими магнитными корреляциями, сосуществующими с антиферромагнитным порядком. Тем не менее петля, полученная вычитанием зависимостей $M(H)$ при 20 и при 2 К (рис. 8б), показывает, что диамагнитный вклад, появляющийся при охлаждении образца до 2 К, достаточно мал, что свидетельствует о небольшом объеме сверхпроводящей фазы. Эти данные согласуются с нашим предположением, сделанным на основе измерений электросопротивления, о поведении, характерном для гранулированных сверхпроводников.

Основные характеристики исходного и допированных образцов приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены допированные диселенидом титана образцы системы $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$). Установлено, что допирование соединения $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ диселенидом титана TiSe_2 приводит к образованию дополнительных фаз, изменению структуры тетрагональной фазы типа PbO , а также магнитных и транспортных свойств образцов.

Наблюдается уменьшение параметров решетки a и c основной тетрагональной фазы в $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$, по-видимому, в основном за счет замещения Te атомами Se с меньшим ионным радиусом, поскольку разница в ионных радиусах Ti и Fe не столь существенна.

Увеличение содержания допанта приводит к снижению температуры Нееля и возникновению перехода в сверхпроводящее состояние при $y \geq 0.04$. Структурный переход, наблюдаемый вблизи T_N в исходном $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$, по-видимому, подавляется при допировании.

Магнитное состояние образцов $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ является неоднородным из-за появления в образцах дополнительных фаз и частичного замещения атомов железа в основной тетрагональной фазе титаном.

Температура начала сверхпроводящего перехода допированных образцов изменяется монотонно и достигает максимального значения $T_c^{\text{res. onset}} = 13$ К для образца с содержанием TiSe_2 $y = 0.1$. Сверхпроводящее состояние в $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$ сосуществует с антиферромагнитным упорядочением и предположительно имеет природу, характерную для гранулированных сверхпроводников. В пользу последнего свидетельствует не только зависимость поведения электрического сопротивления от тока ниже

T_c^{onset} , но и слабый диамагнитный отклик, полученный из измерений намагниченности.

Представленные в настоящей работе результаты показывают, что сверхпроводимость в объемном теллуриде железа Fe_{1+z}Te с тетрагональной структурой может быть вызвана не только добавлением других халькогенов (S, Se), но и допированием халькогенидными соединениями. Это открывает новые возможности для модификации существующих халькогенидных сверхпроводников и предлагает новые пути получения материалов с измененными свойствами.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00158 <https://rscf.ru/project/22-13-00158/>, Уральский Федеральный Университет, Свердловская область).

Нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mukasa K., Matsuura K., Qiu M., Saito M., Sugimura Y., Ishida K., Otani M., Onishi Y., Mizukami Y., Hashimoto K., Gouchi J., Kumai R., Uwatoko Y., Shibauchi T. High-pressure phase diagrams of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$: correlation between suppressed nematicity and enhanced superconductivity // Nat. Commun. 2021. V. 12. P. 381.
- Matsuura K., Mizukami Y., Arai Y., Sugimura Y., Maejima N., Machida A., Watanuki T., Fukuda T., Yajima T., Hiroi Z., Yip K.Y., Chan Y.C., Niu Q., Hosoi S., Ishida K., Mukasa K., Kasahara S., Cheng J.-G., Goh S.K., Matsuura Y., Uwatoko Y., Shibauchi T. Maximizing T_c by tuning nematicity and magnetism in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ superconductors // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 1143.
- Цаплева А.С., Абдюханов И.М., Панцырный В.И., Алексеев М.В., Раков Д.Н. Материаловедение современных технических сверхпроводящих материалов // ФММ. 2022. Т. 123. С. 897–928.
- Mizuguchi Y., Tomioka F., Tsuda S., Yamaguchi T., Takano Y. Substitution Effects on FeSe Superconductor // J. Phys. Soc. Jpn. 2009. V. 78. P. 074712.
- Mizuguchi Y., Tomioka F., Tsuda S., Yamaguchi T., Takano T. Superconductivity in S-substituted FeTe // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 012503.
- Mizuguchi Y., Takano Y. Review of Fe Chalcogenides as the Simplest Fe-Based Superconductor // J. Phys. Soc. Jpn. 2010. V. 79. P. 102001.
- Hsu F.-C., Luo J.-Y., Yeh K.-W., Chen T.-K., Huang T.-W., Wu P.M., Lee Y.-C., Huang Y.-L., Chu Y.-Y., Yan D.-C., Wu M.-K. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2008. V. 105. P. 14262–14264.
- Fang M.H., Pham H.M., Qian B., Liu T.J., Vehstedt E.K., Liu Y., Spinu L., Mao Z.Q. Superconductivity close to magnetic instability in $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_{0.82}$ // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 224503.
- Yeh K.-W., Huang T.-W., Huang Y.-L., Chen T.-K., Hsu F.-C., Wu P.M., Lee Y.-C., Chu Y.-Y., Chen C.-L., Luo J.-Y., Yan D.-C., Wu M.-K. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase iron selenide // EPL. 2008. V. 84. P. 37002.
- Maheshwari P.K., Jha R., Gahtori B., Awana V.P.S. Structural and Magnetic Properties of Flux-Free Large FeTe Single Crystal // J. Supercond. Nov. Magn. 2015. V. 28. P. 2893–2897.
- Li S., de la Cruz C., Huang Q., Chen Y., Lynn J.W., Hu J., Huang Y.-L., Hsu F.-C., Yeh K.-W., Wu M.-K., Dai P. First-order magnetic and structural phase transitions in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 054503.
- Martinelli A., Palenzona A., Tropeano M., Ferdeghini C., Putti M., Cimberle M.R., Nguyen T.D., Affronte M., Ritter C. From antiferromagnetism to superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 0.20$): Neutron powder diffraction analysis // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 094115.
- Fobes D., Zaliznyak I.A., Xu Z., Zhong R., Gu G., Tranquada J.M., Harriger L., Singh D., Garlea V.O., Lumsden M., Winn B. Ferro-Orbital Ordering Transition in Iron Telluride Fe_{1+y}Te // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. P. 187202.
- Polash M.M.H., Vashae D. Anomalous Thermoelectric Transport Properties of Fe-Rich Magnetic FeTe // Phys. Stat. Sol. RRL. 2021. V. 15. P. 2100231.
- Bao W., Qiu Y., Huang Q., Green M.A., Zajdel P., Fitzsimmons M.R., Zhernenkov M., Chang S., Fang M., Qian B., Vehstedt E.K., Yang J., Pham H.M., Spinu L., Mao Z.Q. Tunable ($\delta\pi$, $\delta\pi$)-Type Antiferromagnetic Order in α -Fe(Te,Se) Superconductors // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 247001.
- Subedi A., Zhang L., Singh D.J., Du M.H. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 134514.
- Khasanov R., Bendele M., Amato A., Babkevich P., Boothroyd A.T., Cervellino A., Conder K., Gvasaliya S.N., Keller H., Klauss H.-H., Luetkens H., Pomjakushin V., Pomjakushina E., Roessli B. Coexistence of incommensurate magnetism and superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 140511.
- Zhou W., Sun Y., Zhang S., Zhuang J., Yuan F., Li X., Shi Z., Yamada T., Tsuchiya Y., Tamegai T. Bulk Superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ Induced by Removal of Excess Fe // J. Phys. Soc. Jpn. 2014. V. 83. P. 064704.
- Moon C.-Y., Choi H.J. Chalcogen-Height Dependent Magnetic Interactions and Magnetic Order Switching in $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 057003.
- Ma Q., Gao Q., Shan W., Li X., Li H., Ma Z. The superconductivity and transport properties in FeTe with S addition // Vacuum. 2022. V. 195. P. 110661.
- Zajdel P., Hsieh P.-Y., Rodriguez E.E., Butch N.P., Magill J.D., Paglione J., Zavalij P., Suchomel M.R., Green M.A. Phase Separation and Suppression of the Structural and Magnetic Transitions in Superconducting Doped Iron Tellurides, $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}_{1-y}\text{S}_y$ // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 13000–13007.
- Awana V.P.S., Pal A., Vajpayee A., Gahtori B., Kishan H. Superconductivity and thermal properties of sulphur doped FeTe with effect of oxygen post annealing // Phys. C: Supercond. Appl. 2011. V. 471. P. 77–82.
- Zhang L., Singh D.J., Du M.-H. Density functional study of excess Fe in Fe_{1+x}Te : Magnetism and doping // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 012506.

24. Liu T.J., Hu J., Qian B., Fobes D., Mao Z.Q., Bao W., Reehuis M., Kimber S.A.J., Prokeš K., Matas S., Argyriou D.N., Hiess A., Rotaru A., Pham H., Spinu L., Qiu Y., Thampy V., Savici A.T., Rodriguez J.A., Broholm C. From $(\pi, 0)$ magnetic order to superconductivity with (π, π) magnetic resonance in $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ // *Nature Mater.* 2010. V. 9. P. 718–720.
25. Janaki J., Govindaraj R., Geetha Kumary T., Mani A., Narasimha Rao G.V., Bharathi A. Synthesis, electrical transport and Mössbauer spectroscopy study of the layered iron tellurides $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ // *Phys. Status Solidi B.* 2012. V. 249. P. 134–137.
26. Janaki J., Geetha Kumary T., Thirumurugan N., Mani A., Das A., Narasimha Rao G.V., Bharathi A. Influence of Ni Doping on the Low Temperature Properties of Layered $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2012. V. 25. P. 209–214.
27. Zhu Y., Li L., Yang Z., Zhang Z., Yuan B., Chen J., Du H., Sun Y., Zhang Y. Co-doping effects on the transport and magnetic properties of FeTe // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 397. P. 1–5.
28. Cheng C., Feng Z., Li Q., Li T., Hou Q., Chen F., Ou Z., Ge J.-Y., Cao S., Zhang J. K-doping effect of the superconductivity in $\text{K}_{2x}\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0.07 \leq x \leq 0.3$) // *Curr. Appl. Phys.* 2019. V. 19. P. 475–479.
29. Wang H., Dong C., Li Z., Yang J., Mao Q., Fang M. Evolution from antiferromagnetic order to spin-glass state in $\text{Fe}_{1.05-x}\text{Cu}_x\text{Te}$ system // *Phys. Lett. A.* 2012. V. 376. P. 3645–3648.
30. Gimazov I.I., Kiyamov A.G., Lyadov N.M., Vasilyev A.N., Chareev D.A., Talanov Yu.I. Impact of Impurity Phases and Superstoichiometric Iron on the Critical Temperature of Iron Chalcogenides // *JETP Letters.* 2021. V. 113. P. 454–460.
31. Hartwig S., Schäfer N., Schulze M., Landsgesell S., Abou-Ras D., Blum Ch.G.F., Wurmehl S., Sokolowski A., Büchner B., Prokeš K. Inhomogeneities and superconductivity in poly-phase Fe–Se–Te systems // *Phys. B: Condens. Matter.* 2018. V. 531. P. 102–109.
32. Yadav A.K., Sanchela A.V., Thakur A.D., Tomy C.V. Effect of nominal substitution of transition metals for excess Fe in Fe_{1+x}Se superconductor // *Solid State Commun.* 2015. V. 202. P. 8–13.
33. Zhang Z.T., Yang Z.R., Lu W.J., Chen X.L., Li L., Sun Y.P., Xi C.Y., Ling L.S., Zhang C.J., Pi L., Tian M.L., Zhang Y.H. Superconductivity in $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}:\text{O}_x$ single crystals // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 214511.
34. Janaki J., Geetha Kumary T., Mani A., Amaladass E.P., Radhikesh Raveendran N., Magudapathy P., Kalavathi S., Sairam T.N., Ravindran T.R. Characterization and Low Temperature Study of Iron Telluride Thin Films Upon Ageing and Oxygen Ion Irradiation // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2014. V. 27. P. 2639–2643.
35. Fan L., Cheng P., Han J., Yuan P., Sun W., Lu W., Xiao Q., Ge J.-Y., Zhang J., Chen F. Annealing Effects on the Structural, Surface, and Superconducting Properties of $\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ Single Crystals // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2021. V. 34. P. 1739–1744.
36. Li X., Sun Y., Zhang Y., Zhou W., Yuan F., Shi Zh. Improvement of superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ induced by annealing with CaF_2 and SmF_3 // *Phys. C: Supercond. Appl.* 2015. V. 514. P. 16–19.
37. Li Y., Wu Zh., An Y., Wang G., Sun Ch., Huang Y., Li P., Li L., Tang W. Influence of Nitrogen Atmosphere Annealing on Structural and Transport Properties of $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ // *Adv. Mat. Res.* 2014. V. 936. P. 1234–1238.
38. Kusmartseva A.F., Sipos B., Berger H., Forró L., Tutiš E. Pressure Induced Superconductivity in Pristine $1T\text{-TiSe}_2$ // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 236401.
39. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program Fullprof // *Newsl. Comm. Powder Diffr. (IUCr).* 2001. V. 26. P. 12–19.
40. Lodhi P.D., Solanki N., Choudhary K.K., Kaurav N. Investigation of transport properties of FeTe compound // *AIP Conf. Proc.* 2018. V. 1953. P. 120031.
41. Okamoto H., Tanner L.E. The Fe–Te (Iron–Tellurium) System // *Bull. alloy phase diagr.* 1990. V. 11. P. 371–376.
42. Arvhult C.-M., Poissonnet S., Menut D., Gossé S., Guéneau C. Thermodynamic assessment of the Fe–Te system. Part I: Experimental study // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 773. P. 314–326.
43. Hirota T., Ueda Y., Kosuge K. Phase diagram of the TiSe_x system ($0.95 \leq x \leq 2.00$) // *Mat. Res. Bull.* 1988. V. 23. P. 1641–1650.
44. Sales B.C., Sefat A.S., McGuire M.A., Jin R.Y., Mandrus D. Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 094521.
45. Dong Ch., Wang H., Li Z., Chen J., Yuan H.Q., Fang M. Revised phase diagram for the $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ system with fewer excess Fe atoms // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 224506.
46. Qiu Y., Bao W., Zhao Y., Broholm C., Stanev V., Tesanovic Z., Gasparovic Y.C., Chang S., Hu J., Qian B., Fang M., Mao Z. Spin Gap and Resonance at the Nesting Wave Vector in Superconducting $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 067008.
47. Tropeano M., Pallecchi I., Cimerle M.R., Ferdeghini C., Lamura G., Vignolo M., Martinelli A., Palenzona A., Putti M. Transport and superconducting properties of Fe-based superconductors: a comparison between $\text{Sm-FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ // *Supercond. Sci. Technol.* 2010. V. 23. P. 054001.
48. Gawryluk D.J., Fink-Finowicki J., Wisniewski A., Puzniak R., Domukhovski V., Diduszko R., Kozłowski M., Berkowski M. Growth conditions, structure and superconductivity of pure and metal-doped $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ single crystals // *Supercond. Sci. Technol.* 2011. V. 24. P. 065011.
49. Yadav C.S., Paulose P.L. Upper critical field, lower critical field and critical current density of $\text{FeTe}_{0.60}\text{Se}_{0.40}$ single crystals // *New J. Phys.* 2009. V. 11. P. 103046.
50. Holleis S., Thomas A.A., Shipulin I.A., Hühne R., Steiger-Thirsfeld A., Bernardi J., Eisterer M. Magnetic granularity in PLD-grown $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ films on simple RA-BiTS templates // *Supercond. Sci. Technol.* 2022. V. 35. P. 074001.
51. Zaliznyak I.A., Xu Z.J., Wen J.S., Tranquada J.M., Gu G.D., Solovyov V., Glazkov V.N., Zheludev A.I., Garlea V.O., Stone M.B. Continuous magnetic and structural phase transitions in Fe_{1+y}Te // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 085105.

52. Wang X.F., Zhang Z.T., Chen X.L., Kan X.C., Li L., Sun Y.P., Zhang L., Xi C.Y., Pi L., Yang Z.R., Zhang Y.H. Doping effects of Sb in $\text{FeTe}_{1-x}\text{Sb}_x$ single crystals // Phys. C: Supercond. Appl. 2015. V. 513. P. 39–42.
53. Koz C., Rößler S., Tsirlin A.A., Zor C., Armağan G., Wirth S., Schwarz U. Effect of Co and Ni substitution on the two magnetostructural phase transitions in $\text{Fe}_{1.12}\text{Te}$ // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 024504.
54. Takahashi H., Okada H., Takahashi H., Mizuguchi Y., Takano Y. Electrical resistivity measurements under high pressure for $\text{FeTe}_{0.92}$ // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 200. P. 012196.
55. Mydeen K., Kasinathan D., Koz C., Rößler S., Rößler U.K., Hanfland M., Tsirlin A.A., Schwarz U., Wirth S., Rosner H., Nicklas M. Pressure-induced ferromagnetism due to an anisotropic electronic topological transition in $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}$ // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. P. 227003.
56. Tian J., Ivanovski V.N., Abeykoon M., Martin R.M., Baranets S., Martin C., Liu Y., Du Q., Wang A., Chen S., Tong X., Zhang W., Bobev S., Koteski V., Petrovic C. Absence of long-range magnetic order in $\text{Fe}_{1-\delta}\text{Te}_2$ ($\delta \approx 0.1$) crystals // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. P. 224109.
57. Chen S., Liu H., Chen F., Zhou K., Xue Y. Synthesis, transfer, and properties of layered FeTe_2 nanocrystals // ACS Nano. 2020. V. 14. P. 11473–11481.

Effect of Titanium Diselenide Doping on the Magnetic State and Transport Properties of FeTe

E. Kislov^{1, *}, N. V. Selezneva¹, E. M. Sherokalova¹, A. S. Volegov¹,
D. K. Kuznetsov¹, and N. V. Baranov^{1, 2}

¹*Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620083 Russia*

²*Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

*e-mail: eu.kislov@gmail.com

Abstract—The iron–tellurium-based compounds $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_y$, doped with titanium diselenide ($y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$) have been synthesized for the first time and studied by means of x-ray diffraction, electrical resistivity and magnetization measurements. It has been shown that the addition of a small amount of titanium diselenide to single-phase iron telluride with a tetragonal crystal structure leads to the appearance of superconductivity, a decrease in the Néel temperature and contraction of the crystal lattice at $y \geq 0.04$. The maximal temperature of the onset of the superconducting transition $T_c^{\text{onset}} \sim 13$ K is observed for a sample with the nominal composition $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiSe}_2)_{0.1}$. The behavior of the resistivity with temperature below T_c^{onset} is observed to depend on the current value, which may indicate superconductivity characteristic of granular superconductors.

Keywords: superconductivity, transition metal chalcogenides, layered crystal structure, magnetic state, electrical resistivity