

УДК 537.638
© 1990

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ TiS_2

*Г. В. Лашкарев, А. В. Бродовой, М. В. Радченко, И. П. Минтянский,
А. Л. Мирец, М. В. Товарницкий*

Изучены магнитная восприимчивость (МВ), термоэдс α и удельное сопротивление слоистых кристаллов TiS_2 . Показано, что особенности МВ и α , наблюдающиеся при $T \leq 50$ К, можно связать со структурным фазовым переходом.

Разнообразные дихалькогениды переходных металлов MX_2 ($M - IV, V, VI$ группы, $X = S, Te, Se$) привлекают к себе широкое внимание благодаря ряду своих исключительных свойств. К этим свойствам относятся сильная анизотропия механических и электрических свойств, связанная с необычной кристаллической структурой слоистых соединений. Благодаря анизотропии движение электронов проводимости в слоистых кристаллах близко к двумерному. Во всех исследованных слоистых кристаллах ниже некоторой температуры T_c были обнаружены структурные переходы (СП), связанные со смещением атомов из положения равновесия. Причина переходов обязана особым геометрическим свойствам фермиевской поверхности электронов проводимости слоистых металлов [1-3].

Цель настоящей работы — изучение структурного перехода в слоистых кристаллах TiS_2 магнитными и термоэлектрическими методами.

Измерения магнитной восприимчивости (МВ) χ производились относительно методом Фарадея с помощью электронных микровесов с автоматической компенсацией по методике, описанной в [4].

Исследование термоэдс α проводилось в диапазоне температур 6—100 К. Градиент температуры был направлен вдоль слоев. Измерения температуры образца и его градиента проводились термопарой медь—золото, легированное железом. В области температур жидкого гелия и водорода учитывали абсолютную термоэдс меди, что повысило точность измерений.

В литературе описаны различные методы роста дисульфида титана [5-8], позволяющие получить кристаллы, размеры которых в базисной плоскости не превышают 5×5 мм. С целью получения пригодных для электрофизических исследований образцов мы применяли следующую методику.

В кварцевую ампулу, которая впоследствии вакуумировалась, загружали губчатый титан ТГ-100 и серу ОСЧ-16-5 с избытком (по отношению к стехиометрии) из расчета 20 мг на 1 см^3 объема ампулы. Последнюю помещали в печь марки СНОЛ, регулировка и поддержание температуры в которой производились прецизионным прибором РИФ-101. Скорость роста температуры рассчитывалась таким образом, чтобы исключить перегрев ампулы. При этом исходными параметрами служили теплота образования соединения, равная 400 кДж/моль, в сочетании с теплоемкостью, равной 80 Дж/моль·К. Конечная температура печи 830—850 °С, общее время синтеза не превышало 4 сут. Охлаждение ампулы осуществлялось в режиме выключенной печи, при этом скорость охлаждения в месте роста кристалла составляла 90—100 град/час.

Описанным способом удалось получить кристаллы размерами до $0.25 \times 10 \times 10$ мм состава $Ti_{1.001}S_2$. Периоды кристаллической решетки (Å): $a = 3.409 \pm 0.003$, $c = 5.696 \pm 0.003$.

В диапазоне температур 4.2—77 К в слоистых кристаллах концентрация электронов составляет $(2\div 5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и электронный газ является сильно вырожденным [9], что связано с самоинтеркаляцией избыточных атомов Ti в ван-дер-ваальсовой щели. Проводимость TiS_2 носит металлический характер. Концентрация электронов не изменяется в интервале 4.2—100 К.

МВ TiS_2 парамагнитна в диапазоне температур 4.2—77 К (рис. 1). Из зависимости $\chi = f(1/T)$ экстраполяцией к $T \rightarrow \infty$ была определена МВ кристаллической решетки $\chi_L = +1.5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$. Парамагнетизм решетки может быть обязан парамагнетизму Паули и парамагнетизму Ван-Флека, который в сильной степени чувствителен к ковалентному характеру химической связи и интеркалированию [1] (в данном случае избыточный титан).

Сверхстехиометрический Ti обуславливает ориентационный парамагнетизм $\chi_{\text{ор}}$, подчиняющийся закону Кюри, и определяет концентрацию электронов в образцах. По нашим оценкам, концентрация парамагнитных центров Ti составляет $\sim 3.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. С повышением температуры в интервале 4.5—50 К наблюдается скачкообразное уменьшение парамагнетизма $\Delta\chi \sim 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. По нашему мнению, эта особенность МВ связана со структурным переходом.

Магнитная восприимчивость TiS_2 представляет собой сумму вкладов диамагнетизма ионного остова χ_{dia} , паулиевского парамагнетизма χ_p , ван-флековского парамагнетизма χ_{FF} , $\chi_{\text{ор}}$. Диамагнитная компонента МВ дихалькогенидов должна быть примерно одинаковой для различных модификаций.

При структурном переходе могут происходить следующие изменения: 1) уменьшение плотности состояний на уровне Ферми [10], приводящее к уменьшению парамагнетизма Паули; 2) понижение энергетического зазора между примесной зоной, образованной парамагнитными состояниями Ti^{3+} [9] и E_F , что приводит к росту ориентационного парамагнетизма; 3) возрастание парамагнетизма Ван-Флека, связанное с существенным искажением кристаллической решетки.

Оценки парамагнитного вклада ионов Ti^{3+} и порядка величины скачка парамагнетизма Ван-Флека с использованием результатов работы [11] показали, что они имеют порядок $\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, что указывает на их равновероятный вклад в скачок МВ в области T_c .

Измерения МВ при охлаждении и нагревании показали наличие петли гистерезиса в области 15—50 К, а также уменьшение скачка парамагнетизма при многократных заливках гелия (тепловые удары).

Температурная зависимость удельного сопротивления вдоль слоев образцов 1, 2 приведена на рис. 2. При высоких температурах ($T > 50 \text{ К}$) $\rho(T)$ в нашем случае может быть представлена в виде

$$\rho - \rho_0 = AT^l, \quad (1)$$

где ρ_0 — остаточное сопротивление, $l \approx 1$. По данным работы [9], для образцов TiS_2 с той же концентрацией электронов $l \approx 2$. Однако образцы

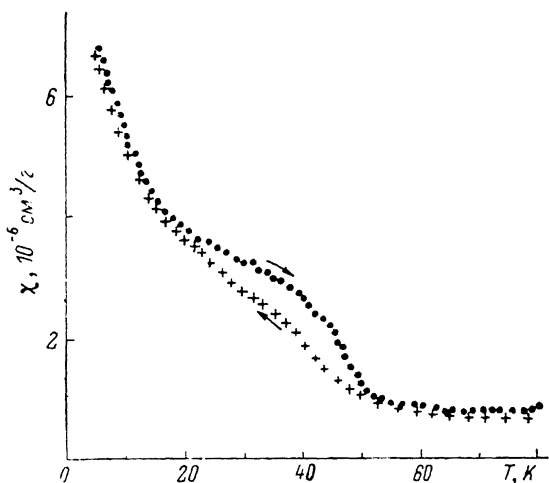


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости TiS_2 от температуры. Концентрация $\text{HT} \sim 5.0 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

TiS₂ здесь были получены путем химического испарения, где в качестве газоносителя использовали иод [9].

На рис. 3 приведены экспериментальные результаты исследования термоэдс TiS₂ в зависимости от температуры (образцы 1, 2). Видно, что в области $T > 50$ К α возрастает линейно с температурой. Для вырожденного случая термоэдс может быть записана как

$$\alpha = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_F^2}{e} \frac{T}{E_F}, \quad (2)$$

где E_F — энергия Ферми, e — заряд электрона. Для образцов 1, 2 (рис. 2) оценки энергии Ферми с помощью выражения (2) дали $E_F = 150$ и 120 мэВ.

При уменьшении температуры ниже $T < 50$ К α увеличивается, проходит через максимум и далее уменьшается, стремясь к нулю, что противоречит выражению (2). Такая особенность α наблюдалась нами при структурном фазовом переходе в образцах Pb_{1-x}Ge_xTe и PbTe_{1-x}S_x [12, 13].

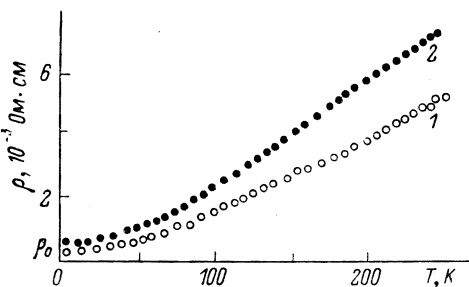


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления.

n (см⁻³), μ (см²/В·с): 1 — $5 \cdot 10^{20}$, 15; 2 — $3 \cdot 10^{20}$, 30.

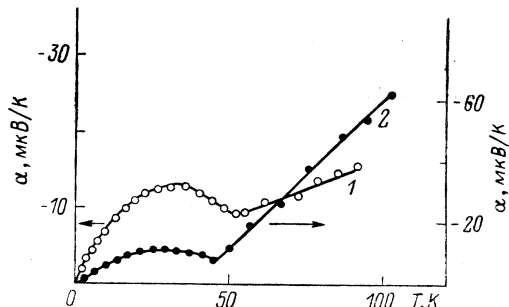


Рис. 3. Температурная зависимость термоэдс TiS₂.

Согласно [9], в зоне проводимости TiS₂ на 5 мэВ выше уровня Ферми локализована примесная зона, обусловленная избыточными атомами Ti. При уменьшении температуры ($T < 50$ К) происходит переход НТ из примесной зоны в зону проводимости, что должно приводить к увеличению концентрации более подвижных электронов и, следовательно, к уменьшению α , что противоречит нашему эксперименту.

Появление ярко выраженного максимума α в области температур 6—30 К можно было бы объяснить эффектом увлечения электронов фононами, однако этот эффект не должен приводить к особенностям на температурной зависимости магнитной восприимчивости.

Таким образом, мы считаем, что особенность на зависимостях $\chi(T)$ и $\alpha(T)$ в области $T \leq 50$ К связана со структурным фазовым переходом, приводящим к искажению решетки.

В работах [1⁻³, 14] показано, что структурный переход в слоистых кристаллах может сопровождаться появлением волн зарядовой плотности (ВЗП), что приводит к возникновению энергетической щели в области $E \sim E_F$. При этом наблюдается резкое изменение (на несколько порядков) удельного сопротивления ρ и концентрации носителей тока n . В нашем случае такие особенности на зависимостях $n(T)$ и $\rho(T)$ отсутствуют, что, по-видимому, связано с несоразмерным периодом ВЗП по сравнению с периодом решетки TiS₂.

Список литературы

- [1] Булаевский Л. Н. // УФН. 1975. Т. 116. № 3. С. 449—483.
- [2] Булаевский Л. Н. // УФН. 1976. Т. 129. № 3. С. 259—271.
- [3] Булаевский Л. Н. // УФН. 1975. Т. 115. № 2. С. 263—297.
- [4] Lashkarev G. V., Migley D. F., Shevchenko A. D., Tovstyuk K. D. // Phys. St. Sol. (b.) 1974. V. 63. P. 663—668.

- [5] Whittingham M. S. // Patent USA N 4007055. 1977.
- [6] Degenhardt D., Rabe P., Haensel R. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 95. N 2. P. 439—445.
- [7] Das B., Bartwal K. S., Srivastava O. N. // Phys. St. Sol. (b). 1986. V. 136. N 1. P. 365—371.
- [8] Whittingham M. S., Panella J. A. // Mat. Res. Bull. 1981. V. 16. N 1. P. 37—45.
- [9] Inoue M., Koyano M., Negishi H., Ueda Y., Sato H. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 132. N 1. P. 295—300.
- [10] Lee P. A., Rice T. M., Anderson P. W. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. N 3. P. 462—464.
- [11] Лашкарев Г. В. // Теор. и эксперим. химия. 1966. № 4. С. 526—528.
- [12] Лашкарев Г. В., Бродовой А. В., Летушенко С. Д., Радченко М. В., Слынько Е. И., Федорченко В. П. // ФТП. 1987. Т. 21. № 10. С. 1921—1923.
- [13] Лашкарев Г. В., Бродовой А. В., Радченко М. В., Демин В. И., Гаськов А. М. // ФТП. 1988. Т. 22. № 4. С. 766—768.
- [14] Gaby J., Delong B., Brown F. S., Kirby R., Levy F. // Sol. St. Comm. 1981. V. 39. N 11. P. 1167—1170.

Институт проблем материаловедения
АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
12 июля 1989 г.