

## Влияние интеркаляции серебром на состояние с волной зарядовой плотности в $\text{TiSe}_2$

© Л.С. Красавин, А.Н. Титов, В.М. Антропов

Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: leonid.krasavin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 23 апреля 1998 г.  
В окончательной редакции 23 июня 1998 г.)

Измерены температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  (77–300 К) и магнитной восприимчивости  $\chi$  (2–300 К)  $\text{Ag}_x\text{TiSe}_2$  в фазе " $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ " с целью определения возможности сохранения состояния с волной зарядовой плотности при интеркалировании серебром  $\text{TiSe}_2$ . Обсуждаются особенности поведения  $\chi$  и  $\sigma$  в указанной фазе по сравнению с исходным  $\text{TiSe}_2$ .

Диселенид титана является единственным из дихалькогенидов переходных металлов IV группы, в котором наблюдается состояние с соразмерной волной зарядовой плотности (ВЗП) [1]. Это состояние возникает при охлаждении до 202 К и наблюдается как возникновение сверхструктуры  $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$  за счет периодических смещений атомов титана в плоскости "сэндвича" Se–Ti–Se. Переход сопровождается размытой резистивной аномалией на температурной зависимости проводимости [1,2] и падением паулиевского вклада в магнитную восприимчивость [3]. ВЗП в  $\text{TiSe}_2$  связывается с электрон-дырочным спариванием [4,5], для чего важен баланс свободных электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Многочисленные исследования влияния легирования на состояние с ВЗП [1,2,6,7] показали, что любое изменение состава, ведущее к изменению баланса свободных электронов и дырок в этом полуметаллическом материале (интеркалирование, замещение), приводит к разрушению ВЗП-состояния при концентрации примеси в несколько процентов. Традиционно этот факт объясняется крайне высокой чувствительностью перехода к форме поверхности Ферми.

С другой стороны, в последнее время установлено, что многие металлы, интеркалированные в  $\text{TiSe}_2$ , передают свои электроны не в зону проводимости, а в полосу локализованных состояний, по-видимому проявляющихся в результате гибридизации  $d^2$ -орбитали титана и валентных состояний внедренного атома. К таким соединениям относятся  $\text{Ag}_x\text{TiSe}_2$  [8],  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  [9],  $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$  [10] и, вероятно,  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$  [11]. Очевидно, что подобные локализованные электроны могут не нарушать баланса зонных носителей, однако случайное размещение примеси может подавлять регулярные искажения решетки [12]. В то же время во всех перечисленных соединениях наблюдается упорядочение примесных атомов при  $x = 0.25$  ( $x$  — стехиометрический индекс в формуле  $\text{M}_x\text{TiSe}_2$ ) в сверхструктуру  $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$  для  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  [11] и в сверхструктуру  $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$  для  $\text{M} = \text{Ag}$  [13], практически совпадающие со сверхструктурой, образующейся в результате периодических смещений атомов титана при появлении ВЗП. Представляется интересным исследовать возможность сохранения состояния с ВЗП в подобных материалах.

Совпадение сверхструктуры, появляющейся в результате упорядочения примесных атомов, и сверхструктуры, образующейся в результате периодических смещений атомов титана, затрудняет регистрацию ВЗП-состояния дифракционными методами. Поэтому наиболее доступным экспериментальным методом, как представляется, является измерение температурной зависимости кинетических свойств и магнитной восприимчивости. Ранее эти измерения были выполнены для системы  $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$  [10], где был найден широкий минимум на температурной зависимости электропроводности при температуре около 300 К. Вид температурного изменения проводимости слабо зависел от содержания интеркаланта и был интерпретирован как свидетельство образования поляронов, связанных с центрами Ti–Co–Ti. Магнитная восприимчивость показывает отсутствие уменьшения плотности состояний на уровне Ферми при температуре, соответствующей минимуму на проводимости, что должно было бы наблюдаться в случае образования ВЗП-состояния. Аналогичная ситуация была обнаружена для системы  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  [14,15]. Следует, однако, отметить, что в этих материалах интеркаляция приводит к существенному искажению решетки-матрицы: с ростом  $x$  происходит уменьшение параметра  $c_0$  и увеличение параметра  $a_0$ , что, очевидно, вызывает деформацию зоны Бриллюэна и поверхности Ферми.

В противоположность этим материалам  $\text{Ag}_x\text{TiSe}_2$  в пределах фазы " $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ " (ближайшей к исходному  $\text{TiSe}_2$ ) демонстрирует крайне слабую зависимость параметров от содержания интеркаланта [13]. В связи с этим мы измерили электропроводность (интервал температур

Зависимость параметров решетки  $\text{TiSe}_2$  от содержания серебра

$x$	$\text{Ag}_x\text{TiSe}_2$		$\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ [11]		$\text{Co}_x\text{TiSe}_2$ [11]	
	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$
0	3.5419	6.0095				
0.250	3.5352	6.0041	3.574	5.985	3.545	5.880
0.252	3.5397	6.0098				
0.260	3.5387	6.0091				
0.267	3.5373	6.0087				

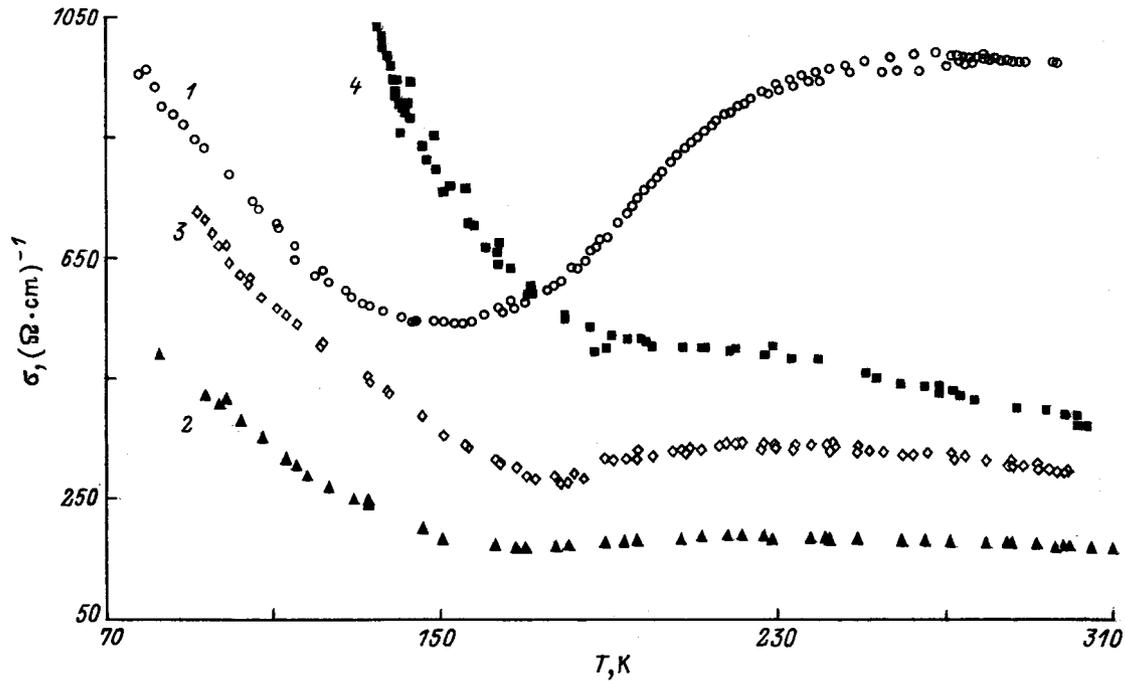


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности исходного  $\text{TiSe}_2$  (1) и  $\text{Ag}_x\text{TiSe}_2$  (2–4).  $x$  и  $T_c$  (K): 1 — 0 и 202, 2 — 0.244 и  $\approx 196$ , 3 — 0.256 и  $\approx 201$ , 4 — 0.265 и  $\approx 208$ .

77–300 K) и магнитную восприимчивость (интервал температур 2–300 K)  $\text{Ag}_x\text{TiSe}_2$  в фазе " $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ " с целью определить возможность сохранения состояния с ВЗП при выполнении перечисленных условий.

Материал для изготовления образцов состава  $\text{Ag}_{0.244}\text{TiSe}_2$  был получен обычным методом ампульного синтеза из элементов. Содержание серебра изменялось и контролировалось методом кулонометрического титрования. Аттестация образцов и измерение кристаллографических параметров осуществлялись с помощью дифрактометра ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Измерения электропроводности были выполнены четырехзондовым методом. При каждом значении температуры образец выдерживался до достижения равновесия. Методики получения, аттестации образцов и измерения проводимости подробно описаны в [8,13]. Результаты исследования концентрационной зависимости кристаллографических параметров фазы " $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ " суммированы в таблице. Там же приведены параметры соединений, полученных внедрением кобальта и железа. Как видно из таблицы, параметры решетки-матрицы  $\text{TiSe}_2$  в пределах точности метода не зависят от содержания серебра, в то время как интеркаляция кобальта и железа существенно деформирует решетку. Типичные зависимости электропроводности от температуры представлены на рис. 1, 2. Легко видеть, что при температуре  $T_c$  примерно 200 K наблюдается резистивная аномалия, аналогичная той, которая сопровождается образованием ВЗП-состояния в  $\text{TiSe}_2$ . Совпадение величин паулиевской

магнитной восприимчивости в высокотемпературной области в интеркалированном и исходном  $\text{TiSe}_2$  (рис. 3) указывает на сохранение концентрации свободных носителей в соответствии с высказанным предположением о локализации электронов, вносимых при интеркаливании. Особенность на зависимости  $\chi(T)$ , связываемая с уменьшением плотности состояний на уровне Ферми за счет открытия псевдощели, сохраняется (см. вставку на рис. 3). Таким образом, близость температуры перехода и совпадение характера

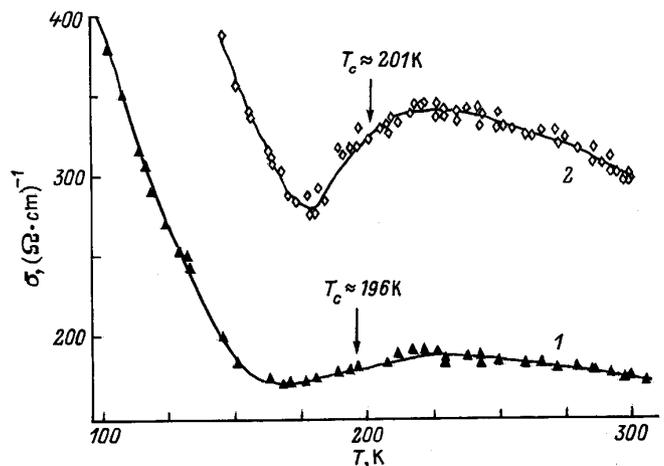
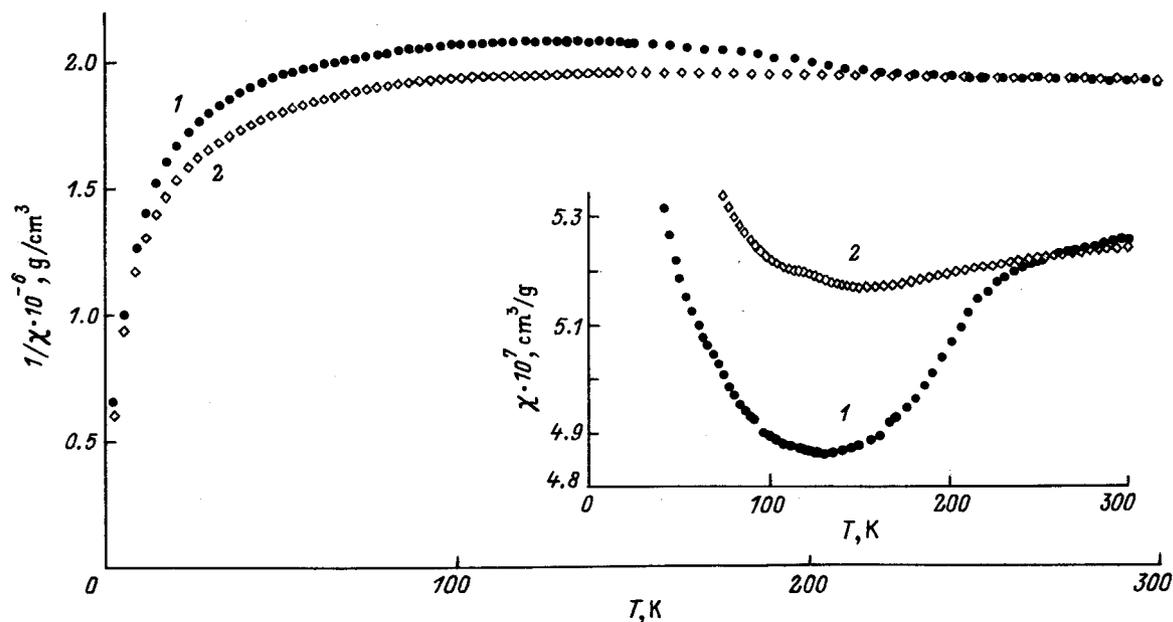


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности  $\text{Ag}_x\text{TiSe}_2$ .  $x = 0.244$  (1) и 0.256 (2). В этом масштабе можно видеть смещение температуры ВЗП-перехода  $T_c$ .



**Рис. 3.** Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости с вычетом диамагнитного вклада ( $\chi_d \approx -4.86 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) исходного  $\text{TiSe}_2$  (1) и  $\text{Ag}_{0.256}\text{TiSe}_2$  (2). На вставке крупным планом показана особенность на температурных зависимостях магнитной восприимчивости для этих же соединений.

температурных зависимостей электропроводности и восприимчивости с теми, которые наблюдаются в  $\text{TiSe}_2$ , позволяют предположить, что наблюдаемый в  $\text{Ag}_x\text{TiSe}_2$  переход связан с образованием ВЗП-состояния.

Резистивная аномалия в  $\text{Ag}_x\text{TiSe}_2$  ярче всего выражена для состава с  $x = 0.256$  (рис. 2). Согласно [13], этот состав является стехиометрическим в фазе " $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ ", обладает наибольшей степенью упорядочения атомов серебра внутри ван-дер-ваальсовых щелей и соответствует минимуму на концентрационной зависимости энтропии подсистемы интеркаланта. Это обстоятельство позволяет связать ослабление резистивной аномалии при отклонении от стехиометрии с подавлением соразмерной ВЗП случайным потенциалом дефектов подрешетки серебра. Также влиянием относительно высокой степени дефектности в подрешетке интеркаланта можно объяснить общее ослабление амплитуды особенности на проводимости и восприимчивости для  $\text{Ag}_x\text{TiSe}_2$  по сравнению с исходным  $\text{TiSe}_2$ . Отношение плотностей состояний на уровне Ферми, полученных из паулиевского вклада в магнитную восприимчивость в "нормальном состоянии" и в состоянии с ВЗП, составляет для  $\text{Ag}_{0.256}\text{TiSe}_2$  величину, равную 1.014, а для  $\text{TiSe}_2$  — 1.082.

Как отмечалось в [8], коэффициент Зеебека в фазе " $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ " демонстрирует изменение доминирующего типа носителей с  $n$ - на  $p$ -тип при нагревании. Температура компенсации зависит от содержания серебра и повышается с ростом  $x$ . Аналогичную зависимость от  $x$  минимума на  $\sigma(T)$  можно наблюдать на рис. 1, что является, на наш взгляд, аргументом в пользу электрон-дырочного спаривания как причины образования волн зарядовой плотности.

Авторы выражают благодарность А.В. Королеву (Институт физики металлов УрО РАН) за помощь в проведении магнитных экспериментов.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-33615а) и Министерства образования Российской Федерации (грант № 97-0-7.1-169).

## Список литературы

- [1] R.H. Friend, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **36**, 1, 1 (1987).
- [2] F.J. Di Salvo, D.E. Moncton, J.W. Waszczak. *Phys. Rev.* **B14**, 10, 4321 (1976).
- [3] D.R.P. Guy, R.H. Friend, M.R. Harrison, D.C. Johnson, M.J. Sienko. *J. Phys.* **C15**, L1245; L1231 (1982).
- [4] J.A. Wilson. *Solid State Commun.* **22**, 551 (1977).
- [5] J.A. Wilson, S. Mahajan. *Commun. Phys.* **2**, 23 (1977).
- [6] F. Levy, H.P. Vaterlaus, H. Berger. *Physica* **B105**, 151 (1981).
- [7] F.J. Di Salvo, J.V. Waszczak. *Phys. Rev.* **B17**, 10, 3801 (1978).
- [8] В.М. Антропов, А.Н. Титов, Л.С. Красавин. *ФТТ* **38**, 4, 1288 (1996).
- [9] А.Н. Титов. *ФММ* **81**, 6, 75 (1996).
- [10] В.Г. Плещёв, А.Н. Титов, А.В. Куранов. *ФТТ* **39**, 9, 1618 (1997).
- [11] Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouandjinou, M. Danot, J. Rouxel. *J. Sol. Stat. Chem.*, **18**, 9 (1976).
- [12] F.J. Di Salvo, T.M. Rice. *Phys. Today* **32**, 32 (1979).
- [13] А.Н. Титов, С.Г. Титова. *ФТТ* **37**, 2, 567 (1995).
- [14] M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot, G. Calvarin. *J. Sol. Stat. Chem.*, **69**, 280 (1987).
- [15] D.R. Huntley, M.J. Sienko, K. Hiebel. *J. Sol. Stat. Chem.*, **52**, 233 (1974).