

Структура и физические свойства диселенида титана, интеркалированного никелем

© В.Г. Плещёв*, Н.В. Топорова*, А.Н. Титов**, Н.В. Баранов*.*

* Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 620083 Екатеринбург, Россия

** Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: valery.pleschov@usu.ru; nadya.toporova@usu.ru

(Поступила в Редакцию 5 ноября 2003 г.)

Проведено систематическое исследование структуры, электросопротивления, термоэдс и магнитной восприимчивости диселенида титана, интеркалированного никелем (Ni_xTiSe_2) в диапазоне концентраций никеля $x = 0-0.5$. В соответствии с ранее предложенной моделью обнаружена сильная гибридизация $\text{Ni}3d/\text{Ti}3d$ -состояний, приводящая к подавлению магнитного момента из-за делокализации d -электронов никеля. Показано, что деформация, вызванная гибридизацией $\text{Ni}3d/\text{Ti}3d$ -состояний, не изменяет локальной координации атома титана.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 01-03-32620, 01-03-96502) и Научной программы „Университеты России“ (грант № УР.01.01.005).

Как было показано ранее [1,2], интеркаляция диселенида титана переходными и благородными металлами приводит к образованию примесной зоны гибридных $\text{Me}3d/\text{Ti}3d$ -состояний (Me — интеркалированный металл). Эта ситуация радикально отличается от хорошо изученного случая интеркалирования щелочными металлами, когда электроны, внесенные с интеркалантом, остаются свободными („металл с изменяемым уровнем Ферми“) [3,4]. Было установлено, что указанное различие связано с разницей потенциалов ионизации интеркалируемой примеси: гибридизация валентных состояний примеси и $3d$ -состояний титана происходит в любом случае, однако, если потенциал ионизации примеси меньше критического, эти состояния оказываются существенно выше уровня Ферми и не влияют на свойства материала [5]. В случае же превышения потенциалом ионизации примеси критического значения наблюдается деформация решетки типа сжатия вдоль направления нормали к плоскости базисных слоев TiSe_2 [5], уменьшение или исчезновение свободных носителей заряда [1], подавление магнитного момента примеси [6] и т.п. Эти факты удалось описать как результат возникновения ковалентных центров $\text{Ti}-\text{Me}-\text{Ti}$, которые представляют собой ловушки для свободных электронов и центры деформации решетки-матрицы [5]. Установлено, что степень локализации электронов проводимости на таких центрах и величина деформации прямо пропорциональны друг другу и определяются положением примесной зоны относительно уровня Ферми [1].

Впервые система Ni_xTiSe_2 была синтезирована в 70-х годах прошлого века [7]. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки, приведенные в этой работе, обнаружили наличие рекордно высокой деформации сжатия вдоль направления нормали к плоскости базисных слоев TiSe_2 (среди всех изученных в настоящее время соединений переходных металлов). Это обстоя-

тельство позволяет надеяться на то, что данный материал будет наиболее ярко демонстрировать весь набор свойств, характерных для интеркалатных материалов с примесной зоной, расположенной ниже урона Ферми. Однако электрические и магнитные свойства Ni_xTiSe_2 и тонкие структурные особенности (положение атома Ni, влияние интеркаляции на координаты атомов решетки-матрицы и т.п.) до сих пор оставались неизученными. Настоящая работа, посвященная детальному исследованию атомной структуры, электросопротивления, термоэдс, магнитной восприимчивости Ni_xTiSe_2 , представляет собой попытку восполнить этот пробел.

1. Эксперимент

Образцы Ni_xTiSe_2 ($0 < x < 0.5$) были получены обычным методом ампульного синтеза из следующих элементов: Ti, очищенный иодидной дистилляцией, чистотой 99.99 (Aldrich 30.581-2); Se марки ОСЧ 19-5 чистотой 99.999 и электролитический Ni чистотой 99.95. Сначала в течение недели спекался диселенид титана при температуре 900°C . Затем полученный материал перетирался, смешивался с соответствующим количеством порошкового никеля, прессовался и подвергался повторному отжигу при температуре 800°C в течение недели. Температура спекания была выбрана ниже температуры синтеза соединения-матрицы для того, чтобы избежать замещения титана никелем. Описанный отжиг не позволял получить однородный материал. Поэтому после недельного отжига навеска подвергалась повторному перемальванию, прессованию и гомогенизационному отжигу. Материал после такой процедуры, как правило, оказывался достаточно однородным. В работе [7] была установлена возможность образования нескольких различных сверхструктур без точного указания терми-

ческой предыстории образцов, поэтому для того, чтобы исключить влияние характера упорядочения никеля на физических свойства материала, образцы подвергались закалке от температуры последнего гомогенизационного отжига (800°C).

Рентгеноструктурные исследования были выполнены на порошковых образцах с помощью дифрактометра ДРОН-4-13 (плоский графитовый монохроматор, $\text{CoK}\alpha$ -излучение, шаг 0.01° , диапазон углов $14\text{--}80^\circ$). Структурные характеристики Ni_xTiSe_2 рассчитаны методом полнопрофильного уточнения рентгеновской дифракционной картины (пакет GSAS [8]). Следует отметить согласие величин параметров решетки, полученных нами, с литературными данными [7], свидетельствующее о хорошем качестве использованного в настоящей работе материала. Измерения магнитной восприимчивости проводились на СКВИД-магнитометре (Quantum Design, USA). Электросопротивление было измерено на прессованных образцах стандартным четырехзондовым методом.

2. Результаты и обсуждение

Результаты полнопрофильного уточнения показывают, что материал сохраняет структурный тип CdI_2 и пространственную группу $R\bar{3}m1$ исходной решетки-матрицы при содержании интеркаланта вплоть до $x = 0.33$ без упорядочения никеля. Координаты базиса ячейки: Ti — $(0, 0, 0)$; Se — $(1/3, 2/3, z)$; Ni — $(0, 0, 1/2)$. Наилучшего согласия с экспериментом удается добиться, размещая внедренные атомы Ni в октаэдрических позициях ван-дер-ваальсовой щели.

Как видно из рис. 1, интеркаляция никеля приводит к уменьшению постоянной решетки в направлении нормали к базисной плоскости (c_0) вплоть до концентрации интеркаланта $x = 0.25$. Такое поведение типично для дихалькогенидов титана, интеркалированных переходными

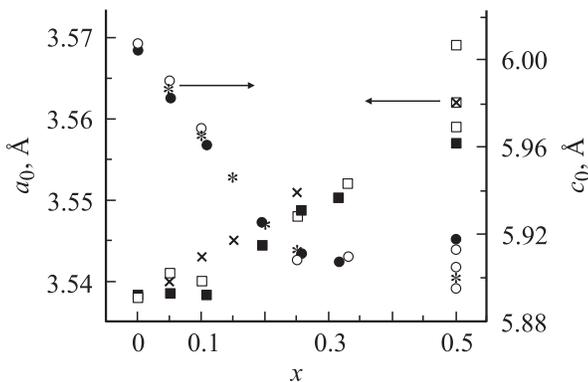


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a_0 и c_0 Ni_xTiSe_2 . Темные символы — наши данные; светлые символы, крестики и звездочки — данные работы [7], где суммированы результаты, полученные в двух лабораториях. (Различие данных связано с различием в режимах приготовления образцов).

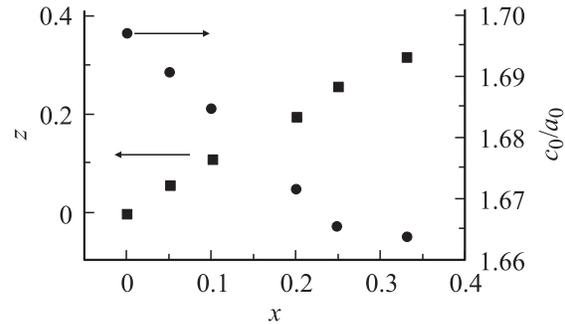


Рис. 2. Зависимости c_0/a_0 и координаты z атома селена вдоль оси c от концентрации никеля.

металлами [1], и традиционно объясняется образованием ковалентных „мостиков“ Ti–Ni–Ti, стягивающих слои решетки-матрицы. Поскольку такие центры одновременно являются ловушками для свободных носителей заряда, их можно рассматривать как ковалентные поляроны [9]. Исследование ARPES-спектров аналогичной системы $\text{Ni}_{1/3}\text{TiSe}_2$ показало, что возникновение таких центров сопровождается образованием бездисперсионной зоны, расположенной примерно на 1 eV ниже уровня Ферми [10]. Согласно [11], именно так должна выглядеть примесная поляронная зона. Ориентация этой зоны в направлении точек зоны Бриллюэна $M\text{--}\Gamma$ позволила авторам [10] заключить, что она образована гибридованными $\text{Ni}3d_{zz}/\text{Ti}3d_{zz}$ -состояниями.

Как показано в [5], величина деформации при образовании описанных центров определяется при заданной решетке-матрице величиной потенциала ионизации интеркаланта. Рассчитанный по зависимости $c_0(x)$ размер деформированного кластера Ti–Ni–Ti в направлении нормали к базисной плоскости характеризуется постоянной решетки $c_0 = 5.631\text{ \AA}$, близкой по величине к предсказанной теоретически в [5] на основе анализа потенциала ионизации иона Ni^{2+} : $c_0 = 5.611\text{ \AA}$. Расхождение может быть связано с неточностью учета постоянной экранировки.

Значительное изменение постоянной решетки TiSe_2 при внедрении никеля (уменьшение c_0 при одновременном росте a_0) соответствует изменению отношения c_0/a_0 , которое принято считать характеристикой степени искаженности халькогенидного октаэдра, координирующего атом титана [12] (рис. 2). Концентрационные зависимости толщины слоя Se–Ti–Se r_L и ширины ван-дер-ваальсовой щели r_G , приведенные на рис. 3, показывают, однако, что деформация решетки в направлении нормали к базисной плоскости связана исключительно с уменьшением ширины ван-дер-ваальсовой щели. Это обстоятельство выглядит совершенно естественным с точки зрения поляронной природы деформации, а также указывает на неизменность геометрических характеристик локального окружения Ti. Последнее представляется весьма важным, поскольку форма халькогенидного октаэдра определяет взаимное

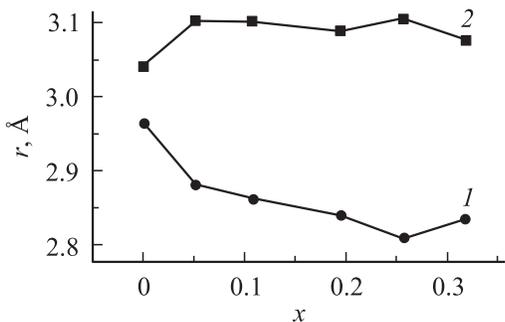


Рис. 3. Ширина ван-дер-ваальсовой щели (1) и толщина слоя Se–Ti–Se (2) как функции содержания никеля в Ni_xTiSe_2 .

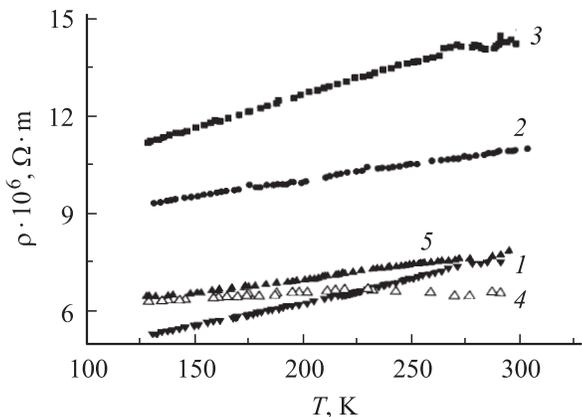


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электросопротивления соединений Ni_xTiSe_2 . x : 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.25, 4 — 0.33, 5 — 0.5.

расположение $\text{Ti}3d$ -зон [13]. В случае правильной октаэдрической координации орбитали $\text{Ti}3d_{zz}$, $\text{Ti}3d_{yy}$ и $\text{Ti}3d_{xx-yy}$, образующие дно зоны проводимости, вырождены по энергии. Вытянутость этого октаэдра вдоль оси c приводит к снижению энергии $\text{Ti}3d_{zz}$ -орбитали по сравнению с энергией орбиталей, лежащих в плоскости (x, y) , а сжатие вдоль оси c — к противоположному эффекту. Уменьшение c_0 при увеличении a_0 можно интерпретировать как свидетельство сжатия халькогенного октаэдра вдоль оси c , ослабления тенденции к гибридизации $\text{Ti}3d_{zz}/\text{Ni}3d_{zz}$ -орбиталей и, следовательно, постепенного исчезновения поляронов. Постоянство же координации Ti атомами Se указывает на сохранение характера взаимодействия подрешеток Ti и Ni во всем исследованном диапазоне концентраций. Таким образом, увеличение содержания никеля приводит к росту концентрации поляронов, но не изменяет их характеристик.

Величина проводимости Ni_xTiSe_2 близка к наблюдаемой в исходном TiSe_2 , что отличает Ni_xTiSe_2 от других материалов с поляронным типом локализации. При этом температурная зависимость сопротивления носит металлический характер для всех исследованных составов (рис. 4), указывая на довольно высокую подвижность носителей заряда. Это обстоятельство нахо-

дится в противоречии с выводом о поляронной природе зоны проводимости, следующим из данных структурных исследований. При столь сильной деформации следовало бы ожидать гораздо более высокую степень локализации носителей заряда. Представляется, что это может быть результатом участия в формировании зоны проводимости не только d_{zz} -орбитали, но и других орбиталей Ni, также испытывающих гибридизацию с орбиталями Ti и Se. По-видимому, это может приводить к локализации электронов в более обширной пространственно протяженной области, что и обеспечивает их относительно высокую подвижность.

Как видно из рис. 4, электросопротивление достигает наибольшей величины для материала $\text{Ni}_{0.25}\text{TiSe}_2$. Следует отметить, что в отличие от остальных Ni_xTiSe_2 интеркалатных материалов ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ag}$) в случае внедрения никеля не наблюдается роста проводимости при увеличении концентрации интеркаланта. Следовательно, влияние никеля на проводимость сводится не столько к изменению концентрации свободных носителей заряда, сколько к изменению их подвижности. Как было показано ранее [5], состав с $x = 0.25$ соответствует порогу протекания по атомам титана, координированным примесью (задача узлов для треугольной решетки, взаимодействие только между ближайшими соседями). На это же указывает излом на концентрационной зависимости параметра c_0 при содержании никеля $x = 0.25$ (рис. 1). Можно предположить, что при содержании никеля $x < 0.25$ основную роль в проводимости играет подрешетка узлов, не содержащих атома никеля в ближайшем окружении. При $x > 0.25$ эту роль начинает играть подрешетка атомов титана, координированных никелем. Точка $x = 0.25$ соответствует минимальной связности обеих подрешеток.

На температурных зависимостях коэффициента Зеебека (рис. 5) для образцов с различным содержанием интеркаланта наблюдается смена знака, свидетельствующая о смене типа проводимости при нагревании: с p -типа при низкой температуре на n -тип. Температура изменения типа проводимости монотонно увеличивается

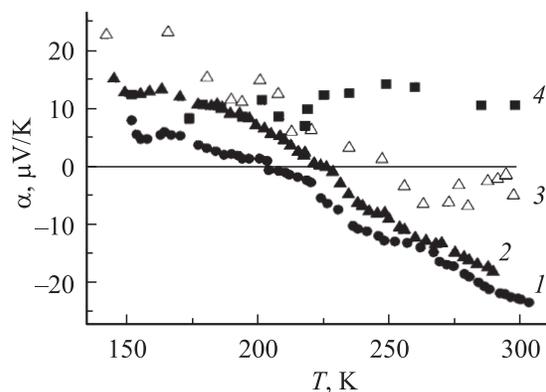


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента термоэдса соединений Ni_xTiSe_2 . x : 1 — 0.2, 2 — 0.25, 3 — 0.33, 4 — 0.5.

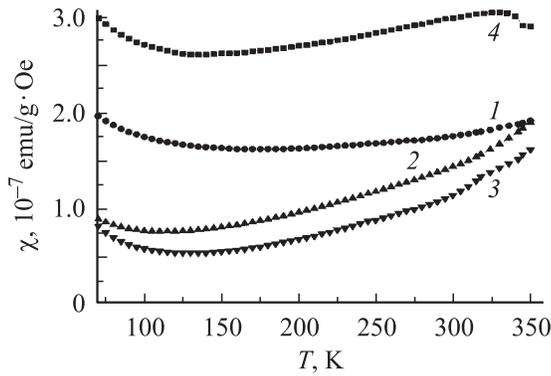


Рис. 6. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для системы Ni_xTiSe_2 . x : 1 — 0.1, 2 — 0.25, 3 — 0.33, 4 — 0.5.

с ростом содержания никеля. Такое поведение указывает на то, что рост концентрации интеркаланта приводит к монотонному изменению соотношений концентраций носителей заряда разного знака, а аномалия на концентрационной зависимости проводимости связана с их подвижностью. Увеличение роли дырок в процессах переноса заряда при увеличении содержания интеркаланта можно связать с растущей степенью локализации электронов в $\text{Ti}3d_{zz}/\text{Ni}3d$ -гибридной зоне.

Величина магнитной восприимчивости χ Ni_xTiSe_2 (рис. 6) оказывается значительно меньшей, чем для аналогичных соединений с Cr, Mn, Fe, Co [14], и в исследуемой области температур обнаруживает весьма слабую температурную зависимость, не описываемую обычно используемым выражением

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}, \quad (1)$$

в котором первый член (χ_0) характеризует не зависящие от температуры диамагнитный вклад ионного остова и паулиевский парамагнитный вклад электронов проводимости, а второй член — кюри-вейсовский вклад, обусловленный наличием локализованных магнитных моментов. Выше 80 К наблюдается рост магнитной восприимчивости при нагреве. Ясно, что кюри-вейсовский вклад не может обеспечить такого поведения. Следовательно, основной вклад может быть связан только с вкладом электронов проводимости. Температурная зависимость этого вклада в магнитную восприимчивость описывается выражением [15]

$$\chi_P = \mu_B^2 g(E_F) \left[1 - \left\{ \left(\frac{g'}{g} \right)^2 - \left(\frac{g''}{g} \right) \right\}_{E=E_F} T^2 \right], \quad (2)$$

где g, g', g'' — плотность состояний на уровне Ферми, ее первая и вторая производные по энергии соответственно. Однако численный расчет показал, что и формула (2) не описывает температурную зависимость χ . Успешно описать эту зависимость удалось выражением, представляющим собой сумму (1) и (2).

Параметры оптимизации приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание малость эффективных магнитных моментов Ni, хорошо согласующаяся с литературными данными для $x = 0.1$ и 0.2 [16]. Это можно объяснить подавлением магнитного момента, которое наблюдалось для систем Co_xTiSe_2 и Cr_xTiSe_2 [6]. Ni_xTiSe_2 обнаруживает наибольшее сжатие в направлении оси c и соответственно наибольшее отличие экспериментального магнитного момента от момента свободного иона (среди всех аналогичных интеркалатных материалов). Другой особенностью является большая отрицательная величина квадратичного вклада, возникающего либо в случае сильной температурной зависимости положения уровня Ферми, либо в случае сильной зависимости плотности состояний от энергии на уровне Ферми. Указанная тенденция проявляется в широком интервале концентраций, поэтому мало вероятно, чтобы столь значительное изменение концентрации электронов, вносимых с интеркаланта, не привело к смещению уровня Ферми из области сильной зависимости плотности состояний от энергии. Следовательно, квадратичный вклад в температурную зависимость χ связан, скорее, с сильной температурной зависимостью положения уровня Ферми. Такую зависимость можно было бы ожидать в случае поляронного характера носителей заряда. Тогда изменение температуры может приводить к изменению степени поляризации носителей и, следовательно, к изменению плотности состояний на уровне Ферми и его положения [11].

Среди составов Ni_xTiSe_2 следует отметить соединение $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$. В отличие от материалов с меньшим x оно индицируется в моноклинной сингонии, пространственная группа $I2/m$, $Z = 4$, фактор расходимости $R_w = 6\%$ (табл. 2). Это результат упорядочения $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times 2c_0$ никеля в ван-дер-ваальсовых щелях. Концентрация никеля $x = 0.5$ соответствует порогу протекания непосредственно в подрешетке примеси. Очевидно, что именно это обстоятельство может приводить к появлению моноклинных искажений наряду с чисто топотактическим упорядочением примеси в ван-дер-ваальсовой щели. Изменение симметрии элементарной ячейки приводит к

Таблица 1. Параметры оптимизации магнитной восприимчивости (по формулам (1) и (2))

Параметр	x			
	0.1	0.25	0.33	0.5
$\chi_0 \cdot 10^{-7}$, emu/g · Oe	1.134	0.285	-0.2015	1.935
$C \cdot 10^{-6}$, emu · K/g · Oe	5.852	3.789	6.759	7.184
$P \cdot 10^{-12}$, emu/g · Oe · K ²	0.487	1.168	1.281	0.978
$\chi_P \cdot 10^{-7}$, emu/g · Oe	6.134	5.285	4.799	6.935
μ_{eff}, μ_B	0.31	0.17	0.19	0.16

Примечание. $P = \mu_B^2 g(E_F) \left[\left\{ \left(\frac{g'}{g} \right)^2 - \left(\frac{g''}{g} \right) \right\}_{E=E_F} \right]$, $\chi_P = \chi_0 + \chi_D$, $\chi_D = -5 \cdot 10^{-7}$ emu/g · Oe.

Таблица 2. Структурные параметры соединения Ni_{0.5}TiSe₂

	Ni _{0.5} TiSe ₂ (CuK α)		x	y	z	U, Å ²
a ₀ , Å	6.161 (1)	Ni (2/m)	0	0	0	0.12(1)
b ₀ , Å	3.567(1)	Ti (m)	0.0092(2)	0	0.2504(4)	0.05(2)
c ₀ , Å	11.836(2)	Se1 (m)	0.1643(6)	1/2	-0.1218(2)	0.07(5)
β , °	90.293(3)	Se2 (m)	0.3322(6)	0	0.1184(1)	0.02(3)

Примечание. Тепловые параметры U рассчитывались в изотропном приближении.

возрастанию магнитной восприимчивости и электропроводности при сохранении *p*-типа проводимости во всем исследованном интервале температур. В пользу этого свидетельствуют сохранение знака коэффициента Зеебека при достижении содержания никеля $x = 0.5$ и магнитная восприимчивость, практически не зависящая от температуры.

Таким образом, совпадение порогов протекания по атомам титана, координированным никелем, с точкой аномалии на концентрационных зависимостях сопротивления и постоянных решетки, а точки упорядочения никеля с порогом протекания по атомам примеси определенно указывает на локализацию носителей заряда. С этим выводом хорошо согласуется сильное подавление магнитного момента никеля. В то же время характер локализации носителей заряда, очевидно, существенно отличается от наблюдавшегося для соединений диселенида титана, интеркалированных другими переходными металлами. Это различие можно связать с большим числом Ni3*d*-орбиталей, участвующих в образовании гибридных состояний, в которых локализованы электроны проводимости.

- [11] A.S. Alexandrov, N. Mott. Polarons and Bipolarons. World Scientific Publ., Singapore (1995).
- [12] T. Hibma. Structural Aspects of Monovalent Cation Intercalates of Layered Dichalcogenides. Academic Press, London (1982). P. 285.
- [13] W.V. Liang. Proc. of the NATO Advanced Study Institute Physics and Chemistry of Electrons and Ions Condensed Matter. Dordrecht, Cambridge (1984). P. 459.
- [14] A.B. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин. ФТТ **42**, 11, 2029 (2000).
- [15] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Мир, М. (1963).
- [16] Y. Tazuke, T. Takeyama. J. Phys. Soc. Jap. **66**, 3, 827 (1997).

Список литературы

- [1] A. Titov, S. Titova, M. Neumann, V. Pleschev, Yu. Yarmoshenko, L. Krasavin, A. Dolgoshein, A. Kuranov. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **311**, 161 (1998).
- [2] А.А. Титов, А.В. Долгошеин. ФТТ **40**, 7, 1187 (1998).
- [3] P.C. Klipstein, C.M. Pereira, R.H. Friend. Phil. Mag. B **56**, 5, 531 (1987).
- [4] P.C. Klipstein, R.H. Friend. J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 26, 4169 (1987).
- [5] А.А. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. ФТТ **42**, 9, 1567 (1000).
- [6] A.M. Titov, A.V. Kuranov, V.G. Pleschev, Yu.M. Yarmoshenko, M.V. Yablonskikh, A.V. Postnikov, S. Plogmann, M. Neumann, A.V. Ezhov, E.Z. Kurmaev. Phys. Rev. B **63**, 035 106 (2001).
- [7] Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouanjiou, M. Danot, J. Rouxel. J. Solid State Chem. **17**, 9 (1976).
- [8] A.C. Larson, R.B. Von Dreele. LANSCE.MS-H805. Los Alamos National Laboratory. Los Alamos (1986). NM 87545.
- [9] N.F. Mott, E.A. Davis. Electron Processes in Non-Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford (1979). P. 427.
- [10] T. Matsushita, S. Suga, A. Kimura. Phys. Rev. B **60**, 3, 1678 (1999).