

## Иерархия порогов протекания и механизм подавления магнитных моментов переходных металлов, интеркалированных в $\text{TiSe}_2$

© А.Н. Титов, Ю.М. Ярмошенко, М. Neumann\*, В.Г. Плещев\*\*, С.Г. Титова\*\*\*

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

\* Universität Osnabrück, Fachbereich Physik,  
49069 Osnabrück, Germany

\*\* Уральский государственный университет,  
620089 Екатеринбург, Россия

\*\*\* Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,  
620016 Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 1 декабря 2003 г.)

В рамках теории протекания проанализированы концентрационные зависимости величины эффективного магнитного момента атомов переходных металлов, интеркалированных в  $\text{TiSe}_2$ . Показано, что в зависимости от степени локализации примесных состояний величина эффективного магнитного момента определяется степенью перекрытия  $3d$ -орбиталей атомов переходного металла или орбиталей атомов титана, координированных примесью.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32620) и Целевой программы РАН „Новые материалы и структуры“.

Интеркалатные материалы на основе дихалькогенидов титана образуются в результате внедрения атомов различных металлов в пространство между слоями решетки-матрицы. Выполненные ранее исследования [1–4] показали, что интеркалирование  $\text{TiSe}_2$  переходными металлами и серебром приводит к образованию ковалентных центров  $\text{Ti}-\text{M}-\text{Ti}$ , где  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ag}$  — интеркалированный металл. Их наличие можно фиксировать по характеру деформации решетки-матрицы: в том случае, когда примесь ионизуется с переносом электрона в зону проводимости исходного соединения, наблюдается увеличение постоянной решетки  $c_0$  с ростом содержания примеси  $x$ ; в случае же формирования ковалентных центров наблюдается уменьшение  $c_0$  с увеличением  $x$ . Электроны, вносимые вместе с интеркалантом, локализованы на этих центрах. Такие центры действуют, с одной стороны, в качестве ловушки свободных носителей заряда, а с другой — как центры деформации решетки. Это позволяет рассматривать такого рода образования как поляроны. В случае возникновения поляронов влияние внедренной примеси локализовано вблизи узла, в котором находится примесный атом. Это приводит к существенно немонотонной зависимости электрических и магнитных свойств интеркалатных материалов от содержания интеркаланта и позволяет рассчитывать на возможность применения теории протекания для описания их концентрационных зависимостей от физических параметров.

Как нами было установлено, для интеркалатных соединений на основе  $\text{TiSe}_2$  концентрационные зависимости кинетических свойств и величины деформации решетки-матрицы, возникающей при внедрении переходных металлов, хорошо описываются в рамках теории протекания [3–5]. Характерные концентрации совпада-

ют с аналитически вычисленным порогом протекания „задачи узлов“ для треугольной решетки, в узлах которой и располагаются внедренные атомы [6]. Однако неясно, какая именно физическая величина играет роль параметра протекания. В качестве такого параметра кажется разумным рассмотреть по крайней мере три величины: 1) протекание как результат перекрытия полей искажения решетки вблизи каждого внедренного атома; 2) протекание как результат перекрытия орбиталей атомов примеси; 3) протекание как результат перекрытия орбиталей атомов титана, координированных примесью (перекрытия орбиталей центров  $\text{Ti}-\text{M}-\text{Ti}$ ). В то же время определение природы порогов протекания представляет интерес для выяснения причин наблюдаемой концентрационной зависимости величины магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$  интеркалированных атомов. Как было показано в [7], отклонение величины  $\mu_{\text{eff}}$  от спинового момента для свободного иона прямо пропорционально относительной величине деформации решетки. Подавление магнитных моментов атомов примеси может быть объяснено в рамках примесной модели Андерсона для магнитных ионов с незаполненной  $d(f)$ -оболочкой [8]. Согласно этой модели, магнитный момент атома определяется разностью заполнения спин-поляризованных  $d(f)$ -орбиталей. Гибридизация этих орбиталей с окружением приводит к их уширению и, следовательно, к уменьшению различия в заполнении, что в свою очередь обеспечивает уменьшение магнитного момента. Таким образом, главную роль в подавлении магнитного момента играет концентрационная (а также температурная и др.) зависимость ширины  $d$ -подзоны примеси. Ясно, однако, что гибридизация является только одним из возможных механизмов зонного уширения. Другой причиной этого может служить растущее перекрытие

орбиталей вследствие сближения атомов примеси по мере увеличения их концентрации. Таким образом, идентификация природы протекания с точками аномалий на концентрационной зависимости  $\mu_{\text{eff}}$  позволит определить механизм подавления магнитных моментов примеси, интеркалированной в дихалькогениды титана.

Поскольку атомы примеси располагаются в октаэдрических позициях, образующих треугольную решетку, концентрация примеси, соответствующая порогу протекания при реализации варианта 2, легко определяется параметром  $x = 0.5$  [6] ( $x$  — безразмерная концентрация примеси в расчете на элементарную ячейку, содержащую только одну октаэдрическую позицию, доступную для заполнения примесным атомом). В случае реализации вариантов 1 и 3 критическая концентрация примеси составляет  $x = 0.25$ . Это следует из структурных особенностей обсуждаемых материалов, в которых заполнение каждой октаэдрической позиции делает невозможным попадание примеси в октаэдрические позиции, ближайшие к заполненной вдоль направления нормали к базисной плоскости кристалла [9]. Таким образом, каждый атом примеси приводит к формированию центра Ti—M—Ti и, следовательно, к появлению двух атомов титана, координированных примесью. Таким образом, при концентрации примеси  $x = 0.25$  концентрация атомов титана, координированных примесью, совпадает с порогом протекания в треугольной решетке. Поскольку концентрация октаэдрических позиций, оказывающихся недоступными из-за интеркаляции, составляет  $2x$  (следует учесть, что каждая блокированная позиция принадлежит двум элементарным ячейкам), концентрация примеси, при которой достигается критическая концентрация 0.5, также составляет  $x = 0.25$ .

## 1. Эксперимент

При обсуждении концентрационных зависимостей постоянных решетки мы использовали ранее полученные данные работ [2,5,9]. Величина эффективного магнитного момента примеси определялась по температурной зависимости магнитной восприимчивости в парамагнитном температурном интервале. Измерения были выполнены методом Фарадея, как это описано в [4].

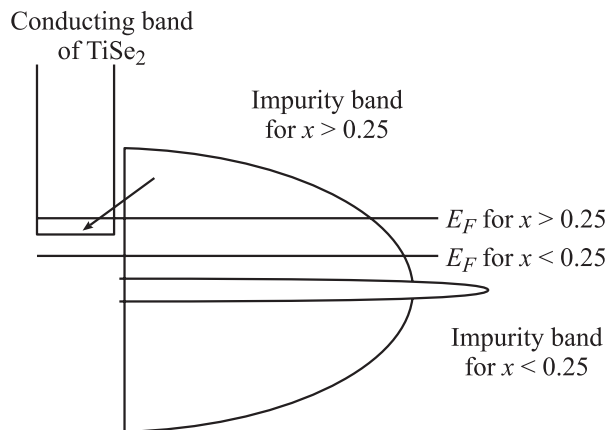
Рентгеновские фотоэлектронные спектры монокристаллов  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  были получены на спектрометре Perkin Elmer с энергетическим разрешением 0.4 eV. Для возбуждения спектров использовано монохроматизированное  $\text{AlK}_\alpha$ -излучение. Образцы были нанесены на клейкую проводящую подложку. Непосредственно в рабочей камере спектрометра (в вакууме  $10^{-8}$  Torr) проводилась механическая очистка поверхности образцов для предотвращения влияния на спектры адсорбированных газов атмосферы и углерода.

Для улучшения разрешения были использованы образцы в виде монокристаллов. С одной стороны, это обстоятельство ограничивает возможность подобного

исследования влияния содержания примеси на электронную структуру и заставляет ограничиться только теми составами, для которых нам удалось получить монокристаллы:  $x = 0.10$  и  $0.33$ . С другой стороны, монокристаллическая форма образцов позволяет добиться полной однозначности результатов при использовании ювенильной поверхности кристалла, полученной сколом непосредственно в камере спектрометра в условиях высокого вакуума. Кристаллы были выращены методом газотранспортных реакций с использованием  $\text{I}_2$  в качестве газа-носителя. Методика выращивания подробно описана в [7].

## 2. Результаты и обсуждения

На концентрационной зависимости параметров решетки  $\text{M}_x\text{TiSe}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) наблюдаются аномалии в виде излома при  $x = 0.25$ . Очевидно, что эти аномалии могут быть связаны с протеканием. Какой из перечисленных выше вариантов (1 или 3) является преобладающим, неясно. Для разделения вкладов от протекания по полям искажений и перекрытия орбиталей представляется возможным воспользоваться различной степенью локализации гибридных орбиталей Ti/M в случае различных металлов. Как показано в [5], степень локализации связана с величиной деформации решетки, возникающей при внедрении данного атома примеси. Ясно, что в случае достаточно сильной локализации протекание по варианту 3 может вообще отсутствовать. Для этого необходимо, чтобы протяженность орбиталей атомов титана, координированных примесью, была меньше половины расстояния между ближайшими такими центрами локализации, которое не может быть меньше параметра решетки  $a_0$ . Максимальная величина деформации реализуется в системе  $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$ . Именно для этой системы следует ожидать отсутствия протекания по сценарию 3. Тогда аномалию при  $x = 0.25$  следует связывать исключительно с перекрытием полей искажений. Действительно, превышение концентраций примеси критической величины  $x = 0.25$  приводит в случае  $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$  только к уменьшению наклона зависимости  $c_0(x)$ , что может быть объяснено как результат появления взаимодействия между центрами деформации вследствие перекрытия их полей искажений. Следовательно, увеличение  $x$  свыше 0.25 приводит к накоплению центров деформации при одновременном уменьшении величины удельной деформации в расчете на один вреденный атом. С таким выводом хорошо согласуются результаты работы [4], где наблюдались линейная концентрационная зависимость проводимости и линейное же изменение коэффициента Зеебека в области концентрации кобальта  $x = 0-0.33$ . Следовательно, по обе стороны от точки  $x = 0.25$  внедрение каждого атома кобальта приводит к совершенно одинаковым последствиям: носители остаются одинаково локализованными.



**Рис. 1.** Схема сдвига уровня Ферми при уширении примесной зоны из-за перекрытия орбиталей центров локализации. Стрелкой показан перенос электронов из полярной зоны в зону проводимости решетки-матрицы вследствие увеличения энергии потолка полярной зоны.

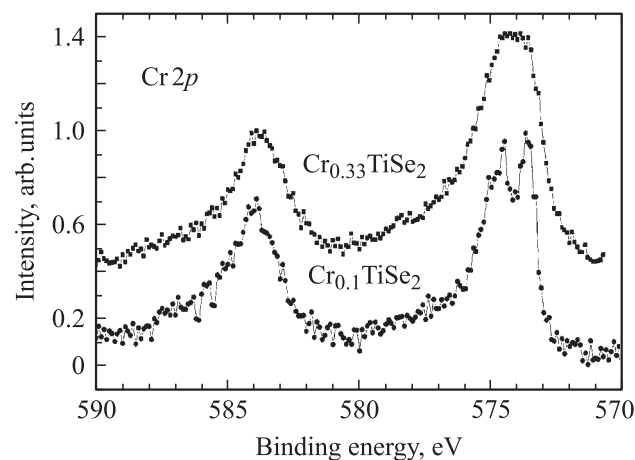
Это резко контрастирует с поведением  $c_0(x)$  системы  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ , обладающей минимальной величиной деформации и, следовательно, максимальной протяженностью орбиталей Ti–Cr–Ti. В этой системе повышение содержания хрома сверх  $x = 0.25$  приводит к росту  $c_0$  [10]. Очевидно, что такое различие следует связать с дополнительным вкладом перекрытия орбиталей центров Ti–Cr–Ti. Ясно, что накопление центров деформации не может приводить к ее суммарному уменьшению. Это может быть вызвано только сокращением числа центров деформации в области концентрации хрома  $x > 0.25$ . Физическая причина этого состоит в следующем (рис. 1): уширение примесной зоны может приводить к тому, что ее потолок окажется выше дна зоны проводимости  $\text{TiSe}_2$ . Это обстоятельство приведет к частичному перетеканию электронов в зону проводимости  $\text{TiSe}_2$ . Состояния примесной зоны, расположенные между уровнем Ферми и ее потолком, оказываются при этом пустыми, что соответствует частичному распаду центров локализации.

Таким образом, можно видеть, что перекрытие полей искажений вокруг внедренной примеси приводит только к уменьшению удельной деформации при интеркаливании. Уменьшение же величины сжатия  $c_0$  может быть обеспечено только перекрытием орбиталей центров локализации. Прямые экспериментальные доказательства этого могут быть получены с помощью исследования электронной структуры обсуждаемого материала в областях содержания хрома  $x < 0.25$  и  $x > 0.25$ .

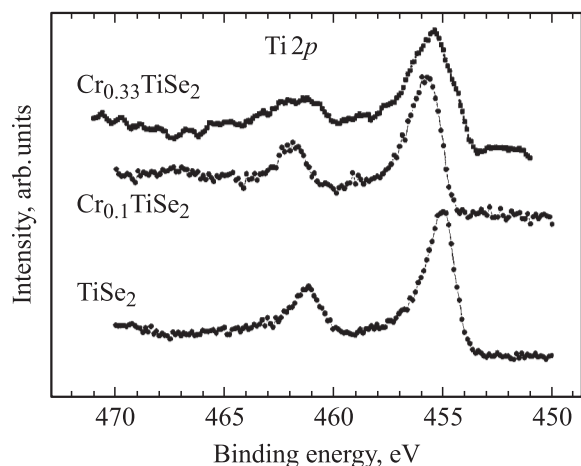
На рис. 2 представлены фотоэмиссионные спектры  $\text{Cr}2p$  внутренних уровней  $\text{Cr}_{0.1}\text{TiSe}_2$  и  $\text{Cr}_{0.33}\text{TiSe}_2$ . В  $\text{Cr}_{0.1}\text{TiSe}_2$  линия  $\text{Cr}2p_{3/2}$  расщеплена в результате сильного обменного магнитного взаимодействия между  $\text{Cr}2p_{3/2}$ -дыркой и спин-поляризованными  $d$ -электронами хрома [7]. Это соответствует зонным расчетам, согласно которым данная линия имеет обменное расщепление около 0.9 eV [11]. В то же время в аналогичном спектре

$\text{Cr}_{0.33}\text{TiSe}_2$  явно выраженное расщепление отсутствует. При этом вершина линии оказывается плоской, сохраняя следы расщепления, наблюдавшегося при  $x < 0.25$ . Такая ситуация могла бы возникнуть при уширении  $\text{Cr}3d$ -спиновых подзон, большем, чем величина расщепления. Это в свою очередь может быть интерпретировано как результат усиления перекрытия волновых функций атомов Cr вследствие достижения протекания в подрешетке центров Ti–Cr–Ti.

Одновременно с этим наблюдается резкое возрастание ширины линии  $\text{Ti}2p$  в  $\text{Cr}_{0.33}\text{TiSe}_2$  по сравнению с  $\text{Cr}_{0.1}\text{TiSe}_2$  при сохранении их энергетического положения. Этот эффект может быть объяснен наличием в первом случае только одинаковых центров Ti–Cr–Ti, изолированных друг от друга. При пересечении же по-



**Рис. 2.**  $\text{Cr}2p$ -фотоэмиссионные спектры в  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ , полученные для материала с концентрацией интеркаланта ниже ( $x = 0.1$ ) и выше ( $x = 0.33$ ) порога протекания в подрешетке центров Ti–Cr–Ti. Расщепление линии с энергией 574 eV ( $\text{Cr}2p_{3/2}$ ) в  $\text{Cr}_{0.1}\text{TiSe}_2$  вызвано спиновой поляризацией состояний на уровне Ферми.



**Рис. 3.** Фотоэмиссионные спектры  $\text{Ti}2p$ -состояний для  $\text{Cr}_{0.1}\text{TiSe}_2$  и  $\text{Cr}_{0.33}\text{TiSe}_2$ . Спектр исходного  $\text{TiSe}_2$  приведен для сравнения.

рога протекания становится возможным существование как изолированных, так и близкорасположенных центров (рис. 3).

Таким образом, протяженность орбиталей центров Ti–Cr–Ti в  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  можно оценить как приблизительно совпадающую с величиной постоянной решетки  $a_0$ .

Несколько бóльшая деформация решетки при интеркаливании по сравнению с  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  характерна для системы  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  (0.135 Å против 0.133 Å) [5]. Следовательно, можно ожидать, что степень локализации электронов в случае  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  будет чуть больше, чем в случае  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ . Действительно, увеличение содержания примеси сверх  $x = 0.25$  приводит только к излому на зависимости  $c_0(x)$ . Вместе с тем рост параметра  $c_0$  наблюдается вблизи состава  $x = 0.5$ , соответствующего протеканию уже не в подрешетке центров Ti–Fe–Ti, а в подрешетке интеркаланта. Данный эффект можно объяснить так же, как это делалось в случае  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ , уширением примесной зоны, но в случае  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  это уширение может быть связано с прямым перекрытием орбиталей атомов железа. То обстоятельство, что рост  $c_0$  начинается при концентрации, немного меньшей 0.5, указывает, по-видимому, на несколько бóльшую протяженность орбиталей железа по сравнению с постоянной решетки  $a_0$ . В то же время следует отметить, что концентрация центров Ti–Fe–Ti при приближении  $x$  к 0.5 стремится к единице. Неизвестно ни одного типа плоских решеток с порогом протекания, соответствующим такой концентрации центров локализации. Таким образом, прямое перекрытие орбиталей атомов железа остается единственным возможным объяснением концентрационной зависимости  $c_0(x)$  в случае системы  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ . Орбитали же центров Ti–Fe–Ti не перекрываются ни при каких условиях. Это позволяет оценить протяженность таких орбиталей как существенно меньшую по сравнению с постоянной решетки  $a_0$ .

Очевидно, что для материалов с еще бóльшей величиной деформации решетки, таких как  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$ , тем более не должно наблюдаться перекрытие орбиталей центров Ti–M–Ti. Действительно,  $c_0$  в этом случае уменьшается в диапазоне концентраций интеркаланта  $0 < x < 0.5$  [9].

Для системы  $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$  наблюдается только небольшой излом на зависимости  $c_0(x)$ , указывающий на возможность протекания в результате перекрытия полей искажений вокруг ковалентных центров Ti–Co–Ti; никаких признаков протекания по механизму, связанным с перекрытием орбиталей, не выявлено. Это позволяет заключить, что влияние внедренного атома примеси на электронную структуру полностью сосредоточено вблизи узла решетки, занимаемого атомом кобальта, и затухает полностью в пределах элементарной ячейки.

Для системы  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  излом на зависимости  $c_0(x)$  определенно связан с достижением перекрытия орбиталей атомов титана, координированных хромом (вариант 3). Действие этого эффекта „маскирует“ протекание вследствие перекрытия полей искажений, и поэтому невозможно точно определить его присутствие.

Система  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  занимает промежуточное положение между  $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$  и  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ . В точке  $x = 0.25$  излом на зависимости  $c_0(x)$  связан с перекрытием полей искажений, а в точке  $x = 0.5$  — с перекрытием орбиталей атомов железа.

Концентрационные зависимости эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}(x)$  для обсуждаемых материалов приведены на рис. 4 вместе с зависимостью постоянной решетки  $c_0(x)$ . Хорошо видно, что для всех систем зависимости  $\mu_{\text{eff}}(x)$  параллельны  $c_0(x)$ . Следовательно, единственным фактором, определяющим механизм подавления магнитного момента атомов примеси, является уширение спиновых подзон вследствие гибридизации орбиталей примеси с орбиталями окружения согласно модели Андерсона [8].

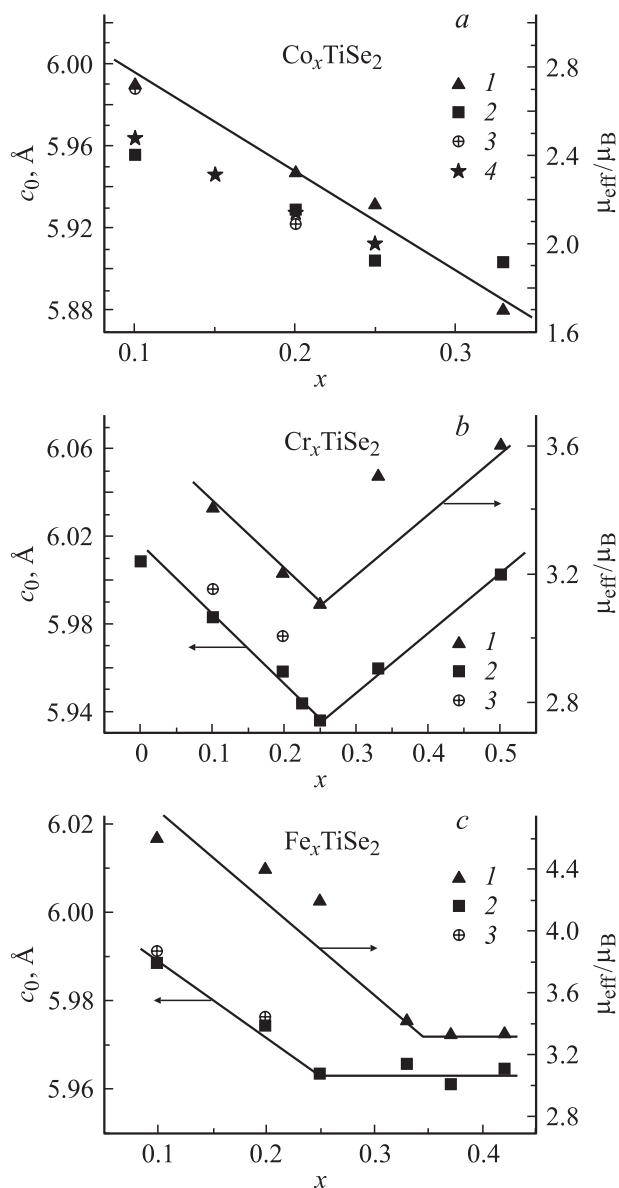


Рис. 4. Концентрационные зависимости параметра  $c_0$  и эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$  (1). 2 — данные [2], 3 — [12], 4 — [9].

Величины эффективных магнитных моментов  $\mu_{\text{eff}}$  атомов примеси (в магнетонах Бора), интеркалированных в  $\text{TiSe}_2$ , и теоретические значения спинового магнитного момента  $\mu_{\text{sp}}$  указанного зарядового состояния интеркалированного атома в высокоспиновой конфигурации ( $S$  — спин,  $q$  — фактор спектроскопического расщепления)

Соединение	$\mu_{\text{eff}}$	Зарядовое состояние	$\mu_{\text{sp}} = q\sqrt{S(S+1)}$
$\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$	5.11	$\text{Fe}^{2+}$	4.90
$\text{Co}_x\text{TiSe}_2$	3.18	$\text{Co}^{2+}$	3.87
$\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$	3.6	$\text{Cr}^{3+}$	3.87

Это обстоятельство позволяет решить давно обсуждаемую в литературе проблему определения зарядового и спинового состояния интеркалированной примеси. Дело в том, что зависимость наблюдаемой величины  $\mu_{\text{eff}}$  от содержания интеркаланта не позволяла отождествлять его величину ни с одним из стандартных состояний иона переходного металла [12], оставляя широкий простор для интерпретации. Истинное значение  $\mu_{\text{eff}}$  может быть получено экстраполяцией зависимости  $\mu_{\text{eff}}(x)$  в область  $x = 0$ , соответствующую бесконечно малой концентрации внедренного металла. Полученные таким способом эффективные магнитные моменты приведены в таблице, где также представлены величины для свободных ионов. Наблюдается хорошее согласие  $\mu_{\text{eff}}$ , определенных указанным способом, и их теоретических значений для высокоспиновой конфигурации и зарядового состояния  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ .

## Список литературы

- [1] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. ФТТ **40**, 7, 1187 (1998).
- [2] A. Titov, S. Titova, M. Neumann, V. Pleschev, Yu. Yarmoshenko, L. Krasavin, A. Dologoshein, A. Kuranov. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **311**, 161 (1998).
- [3] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин. ФТТ **42**, 11, 2029 (2000).
- [4] В.Г. Плещев, А.Н. Титов, А.В. Куранов. ФТТ **39**, 10, 1618 (1997).
- [5] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. ФТТ **42**, 9, 1567 (2000).
- [6] M.F. Sykes, J.W. Essam. Phys. Rev. Lett. **10**, 3 (1963); M.F. Sykes, J.W. Essam. J. Math. Phys. **5**, 1117 (1964).
- [7] A.N. 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).
- [8] P.W. Anderson. Phys. Rev. **124**, 1, 41 (1961).
- [9] Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouanjiou, M. Danot, J. Rouxel. J. Solid State Chem. **17**, 9 (1976).
- [10] V.G. Pleschov, N.V. Baranov, A.N. Titov, K. Inoue, M.I. Bartashevich, T. Goto. J. Alloys Comp. **320**, 13 (2001).
- [11] A.V. Postnikov, M. Neumann, St. Plogmann, Yu.M. Yarmoshenko, A.N. Titov, A.V. Kuranov, Comput. Mater. Sci. **17**, 2–4, 450 (2000).
- [12] Y. Tazuke, T. Takeyama. J. Phys. Soc. Jap. **66**, 827 (1977).