

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ Г. В. Лашкарев, А. В. Бродовой, А. Л. Мирец,  
И. П. Минтянский, С. П. Колесник

В настоящее время слоистые соединения привлекают к себе широкое внимание благодаря ряду своих исключительных физических свойств. К ним относятся большая анизотропия проводимости, высокая фоточувствительность кристаллов, инертность поверхностей скола к адсорбции посторонних атомов и ряд других [1-3]. Интересно, что свойства слоистых веществ существенно изменяются при интеркалировании. Класс интеркалированных соединений практически не ограничен, так как существует большое число молекул и атомов, которые могут быть введены в слоистые кристаллы. Некоторые вопросы интеркалирования халькогенидов переходных металлов рассмотрены в обзоре [4].

В данной работе исследованы магнитная восприимчивость (МВ) и ЭПР слоистого соединения  $\text{TiS}_2$ , чистого и интеркалированного литием.

В литературе описаны методы синтеза дисульфида титана [5-8], позволяющие получить кристаллы, размеры которых в базисной плоскости не превышают  $5 \times 5$  мм. С целью получения пригодных для 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  $20 \text{ мг/см}^3$ . Данную ампулу 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  $400 \text{ кДж/моль}$  в сочетании с теплоемкостью  $80 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ . Конечная температура печи  $830-850^\circ\text{C}$ , 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/ч. Избыток серы удаляли вакуумной возгонкой при  $350^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Фазовый состав установлен путем рентгеновского анализа. Чистый  $\text{TiS}_2$  представлял собой совокупность кристаллических пластин, имевших размеры от долей миллиметра до 10 мм. Измерения выполнялись на кристаллических пластинах и прессованных образцах. При этом значения измеряемых параметров находились в пределах ошибки эксперимента. Интеркаляция  $\text{TiS}_2$  литием осуществлялась электрохимическим способом. Образцы имели состав  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ , где  $x=0, 0.5, 1.0, 2.0$ .

Измерения МВ проводились в интервале  $T \sim 77-300 \text{ К}$  по методу Фарадея с помощью электронных микровесов с автоматической компенсацией по методике, описанной в [9]. Исследования ЭПР выполнены на спектрометре Radioran-2543 при 77 и 300 К.

Образцы чистого и интеркалированного  $\text{TiS}_2$  имели проводимость  $n$ -типа, по-видимому, вследствие самоинтеркаляции избыточных атомов  $\text{Ti}$  в ван-дер-ваальсовой щели [10].

МВ чистого  $\text{TiS}_2$  слабо парамагнитна в диапазоне температур  $77-300 \text{ К}$ . Сверхстехиометрический  $\text{Ti}$  обуславливает парамагнетизм  $\text{TiS}_2$  и определяет концентрацию электронов в образцах. По нашим оценкам концентрация парамагнитных центров  $\text{Ti}$  составляет  $\sim 3.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Исследование температурной зависимости МВ образцов  $\text{TiS}_2$ , интеркалированных литием, показало, что эта примесь дает дополнительный вклад во всем интервале температур.

Экспериментально измеренная восприимчивость представляется в виде суммы МВ решетки и МВ примеси

$$\chi_{\text{эксп}} = \chi_{\text{реш}} + \chi_{\text{пр}}. \quad (1)$$

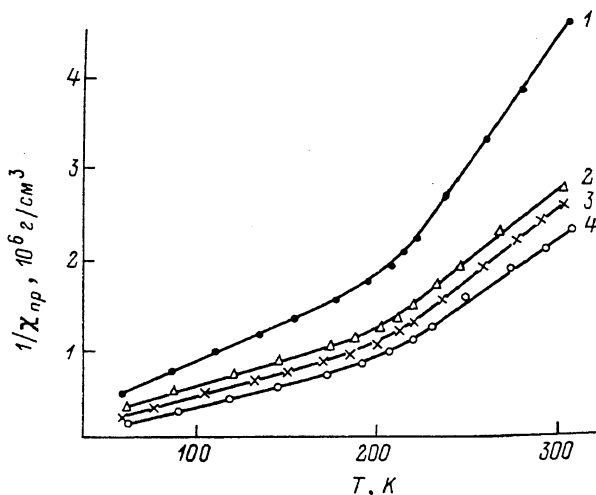
Из зависимости  $\chi_{\text{эксп}} = f(1/T)$  экстраполяцией к  $T \rightarrow \infty$  определена МВ кристаллической решетки  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $x=0, 0.5, 1.0, 2.0$ ) (см. таблицу). Видно, что МВ решетки всех образцов парамагнитна и увеличивается по мере увеличения концентрации лития в образцах.

Параметры образцов  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$

Номер образца	$x$	$\chi_{\text{реш}}, \text{см}^3/\text{г}$	$N_{\text{пр}}, \text{см}^{-3}$ из МВ
1	0	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{20}$
2	0.5	$2.08 \cdot 10^{-6}$	$5.6 \cdot 10^{20}$
3	1.0	$3.45 \cdot 10^{-6}$	$6.3 \cdot 10^{20}$
4	2.0	$4.15 \cdot 10^{-6}$	$6.9 \cdot 10^{20}$

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 и литий).

Выделим парамагнитную часть МВ, связанную с магнитной примесью (см. (1)). На рисунке приведены экспериментальные кривые



Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости примесных центров слоистых соединений  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ .

Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

$1/\chi_{\text{пр}} = \varphi(T)$ . Видно, что парамагнитная восприимчивость исследованных образцов в области  $T < 200$  К подчиняется закону Кюри  $\chi_{\text{пр}} = C/T$ . Это можно объяснить равенством нулю орбитального момента ионов примеси ( $S$ -состояние) и отсутствием обменного взаимодействия между магнитными центрами.

При  $T \sim 200$  К на зависимости  $1/\chi_{\text{пр}} = \varphi(T)$  для  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  всех измеренных составов наблюдается ярко выраженный излом и его положение не зависит от содержания лития в образцах.

В литературе (см., например, [11]) указывается на то, что каждый избыточный атом  $\text{Ti}$  в  $\text{TiS}_2$  отдает четыре электрона в зону проводимости и становится 4-валентным ионом  $\text{Ti}^{4+}$  с превращением в 3-валентный  $\text{Ti}^{3+}$  или 2-валентный  $\text{Ti}^{2+}$  при захвате электронов на примесный центр. При этом концентрации ионов  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$  температурно зависимы. Мы считаем, что вышеуказанная особенность на кривой  $1/\chi_{\text{пр}} = \varphi(T)$  связана с изменением зарядового состояния ионов  $\text{Ti}$  в соединениях

$\text{Li}_x\text{TiS}_2$ . Отметим, что ионы  $\text{Ti}^{4+}$  являются немагнитными и дают вклад лишь в  $\chi_{\text{реш}}$ .

Исследования ЭПР образцов  $\text{TiS}_2$  при 77 К обнаружили наличие двух резонансных линий со спинами  $S=1$  и  $1/2$  примерно одинаковой интенсивности. При 300 К в спектре присутствует одна линия со спином  $S=1/2$ . Сверхтонкое расщепление в спектрах ЭПР отсутствовало. Первая линия ( $S=1$ ) может быть обязана 2-валентному титану, вторая — ионам  $\text{Ti}^{3+}$ . В образцах, интеркалированных литием, вид спектров ЭПР не изменяется, происходит лишь увеличение интенсивности линии со спином  $S=1/2$  за счет одиночных атомов лития.

Таким образом, из настоящей работы видно, что в слоистых соединениях  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  по мере увеличения концентрации интеркалянта (Li) растет парамагнетизм кристаллической решетки  $\text{TiS}_2$ . Кроме того, с изменением температуры происходит перезарядка ионов избыточного титана независимо от содержания лития в образцах.

#### Список литературы

- [1] Товстюк К. Д. Полупроводниковое материаловедение. Киев: Наукова думка, 1985. 235 с.
- [2] Ковалюк З. Д., Миятянский И. В. // УФЖ. 1981. Т. 26. № 7. С. 1213—1215.
- [3] Анянына Д. Б., Бакуменко В. Л., Курбатов Л. Н., Чижко В. Ф. // ФТП. 1976. Т. 10. № 12. С. 2373—2375.
- [4] Булаевский Л. Н. // УФН. 1975. Т. 116. № 3. С. 449—483.
- [5] Whittingham M. S. // Preparation of stoichiometric titanium disulfide. Patent USA-4007055. 1977.
- [6] Degenhardt D., Rabe P., Haensel R. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 96. 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., Danella J. A. // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. N 1. P. 37—45.
- [9] Lashkarev G. V., Migley D., Shevchenko A. // Phys. St. Sol. (b). 1974. V. 63. N 2. P. 663—666.
- [10] Bernard L., Glaunsinger W. // Sol. St. Ionics. 1985. V. 17. N 1. P. 81—89.
- [11] Inoue M., Koyano M., Negishi H., Sato H. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 132. N 1. P. 295—302.

Институт проблем  
материаловедения АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
12 января 1990 г.

## ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ТОКА ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ В ОРИЕНТИРОВАННОМ КРИСТАЛЛЕ

*Б. Р. Мещеров, В. И. Туманов*

Для изучения влияния интенсивности пучка релятивистских электронов на выход  $\gamma$ -квантов, возникающих при его взаимодействии с ориентированным монокристаллом, использовалась расположенная на пучке сильноточного линейного импульсного электронного ускорителя «Факел» (ИАЭ им. И. В. Курчатова) установка, состоящая из гониометра с двумя угловыми степенями свободы, детектирующей и регистрирующей аппаратуры. Сцинтилляционный детектор обеспечивает полное поглощение фотонов с энергией до 100 кэВ, угол коллимации которых составляет  $\sim \gamma^{-1}$ , где  $\gamma$  — лоренц-фактор, а система регистрации позволяет вычитать фон, нормировать сигнал на ток и строить ориентационную кривую —