

Влияние интеркаляции $3d$ -элементами на структуру и физические свойства диселенида титана M_xTiSe_2 ($M = Cr, Fe, Co$)

© А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин

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

E-mail: Valery.Pleschov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 2000 г.)

Экспериментально исследованы зависимости структурных параметров, электрических и магнитных свойств диселенида титана, интеркалированного хромом, железом и кобальтом в зависимости от концентрации интеркалянта и температуры. Обсуждены возможности участия d -электронов в образовании межслоевых ковалентных связей в зависимости от заполнения $3d$ -оболочки интеркалированного иона.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 98-03-32656) и Министерства образования РФФИ (грант № 97-0-7.1-169).

Дихалькогениды титана имеют гексагональную слоистую структуру типа CdI_2 , в которой $[X-Ti-X]$ -блоки разделены значительными промежутками, существенно превышающими межатомные расстояния внутри блоков. Эта особенность кристаллической структуры дает возможность внедрения значительного количества других атомов между этими блоками решетки-матрицы, которые занимают позиции с октаэдрической координацией [1]. Значительное количество работ посвящено изучению этих соединений, интеркалированных щелочными металлами и серебром (см., например, [21]). В последнее время получили развитие исследования по интеркаливанию дихалькогенидов титана $3d$ -переходными элементами. Это открывает дополнительные возможности модификации в широких пределах их магнитных свойств и создания квазидвумерных магнетиков. В частности, для дисульфида титана показана возможность реализации в этих материалах широкого спектра магнитных состояний — от спинстекольного до магнитоупорядоченного [3]. Соединения M_xTiSe_2 ($M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) с небольшим содержанием интеркалянта ($x = 0.10, 0.20$) являются парамагнетиками, в которых температурная зависимость магнитной восприимчивости следует закону Кюри–Вейсса [4]. Однако наиболее интересные магнитные свойства должны наблюдаться при больших концентрациях интеркалянта. Имеются данные, что при увеличении концентрации $3d$ -элемента в Fe_xTiSe_2 наблюдается антиферромагнитное упорядочение [5], а в $Co_{0.05}TiSe_2$ температурная зависимость магнитной восприимчивости проходит через максимум [6]. Многообразие наблюдаемых свойств должно быть связано с электронным строением атомов интеркалянта (количеством d -электронов, характером их распределения по d -орбиталям и т.д.). Кроме того, интеркаляция атомов d -переходных элементов, обладающих направленными орбиталями, может оказывать существенное влияние и на состояние электронов проводимости.

В настоящей работе исследовано поведение структурных характеристик, электропроводности, коэффициента термоэдс и магнитной восприимчивости диселенидов титана, интеркалированных хромом, железом и кобальтом в широком интервале концентраций.

1. Методика эксперимента

Синтез образцов составов Fe_xTiSe_2 , Co_xTiSe_2 , Cr_xTiSe_2 ($0 < x \leq 0.5$) производился спеканием предварительно приготовленного диселенида титана и соответствующего количества $3d$ -металла (чистота компонентов 99.9%) методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре $900^\circ C$. Затем образцы были спрессованы в таблетки и подвергнуты гомогенизации при такой же температуре. На последнем этапе приготовления образцы закачивались в воду для того, чтобы начальное состояние образцов было одинаковым. Рентгенографическая аттестация (ДРОН-3М, CuK_α -излучение) не обнаружила в полученных образцах посторонних фаз.

Исследование кинетических характеристик (проводимости и термоэдс) проводилось стандартным четырехзондовым методом в температурном диапазоне $80-400 K$ на холоднопрессованных образцах прямоугольной формы.

Магнитная восприимчивость (χ) была измерена методом Фарадея в интервале температур $80-400 K$.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Зависимости параметров элементарной ячейки от концентрации интеркалируемых атомов представлены на рис. 1. На этом же рисунке приведены литературные данные [4,7], которые, как видно, хорошо согласуются с нашими результатами. Обращает на себя внимание подобное поведение параметров элементарной ячейки для всех исследованных систем: с увеличением концентрации интеркалянта происходит монотонный рост пара-

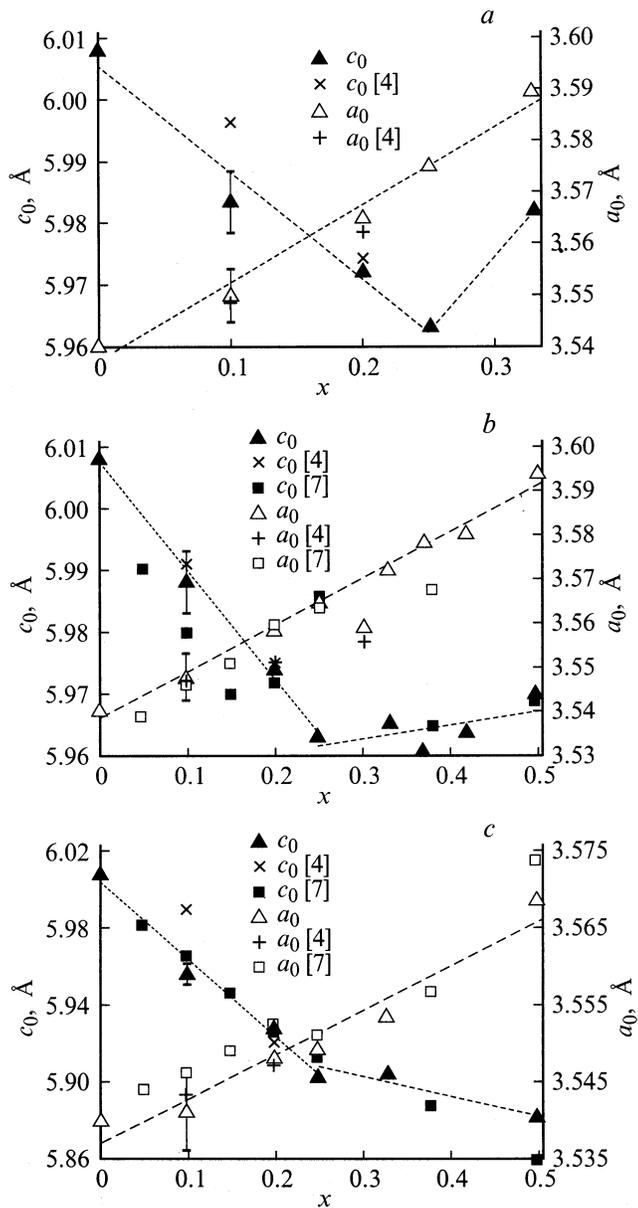


Рис. 1. Зависимости параметров кристаллической решетки a_0 и c_0 от содержания интеркалянта x для Cr_xTiSe_2 (a), Fe_xTiSe_2 (b) и Co_xTiSe_2 (c).

метров a_0 и уменьшение параметров c_0 в интервале концентраций $0 < x < 0.25$. Такое поведение структурных характеристик принципиально отличается от того, что наблюдалось для диселенида титана при интеркалировании щелочными металлами. Как показано в [2], внедрение щелочных металлов сопровождается одновременным увеличением обоих параметров. Уменьшение параметра c_0 в системах, интеркалированных $3d$ -металлами, ранее интерпретировалось как свидетельство гибридизации $3d$ -состояний атомов интеркалянта с p - d -состояниями атомов в слое TiSe_2 [4,8]. Установление таких связей, как это было показано для Ti_xTiTe_2 [9] и Fe_xTiTe_2 [10], приводит к возникновению локализованных состояний

электронов. Как следует из рис. 1, после достижения состава $\text{M}_{0.25}\text{TiSe}_2$ уменьшение c_0 либо прекращается (для Fe_xTiSe_2), либо становится менее сильным (для Co_xTiSe_2), либо сменяется увеличением (для Cr_xTiSe_2). Поскольку при $x < 0.25$ атомы интеркалянта занимают позиции, удаленные на несколько межатомных расстояний, то их можно считать изолированными между собой. Дальнейшая интеркаляция приводит к тому, что внедренные атомы, оказываясь в соседних позициях, образуют кластеры. Поэтому смену зависимости параметра c_0 можно связать с переходом от разбавленного твердого раствора к концентрированному.

Исходное соединение TiSe_2 является парамагнетиком Паули [11] с величиной магнитной восприимчивости при комнатной температуре $5.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$. Интеркаляция $3d$ -элементов приводит к росту величины магнитной восприимчивости (рис. 2). Все исследованные образцы в исследованной температурной области за исключением $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$, $\text{Co}_{0.5}\text{TiSe}_2$ проявляли парамагнитное поведение с температурной зависимостью, близкой к закону Кюри. Экспериментально полученные зависимости $\chi(T)$ могут быть представлены в виде

$$\chi(T) = C/(T - \Theta) + \chi_d + \chi_p, \quad (1)$$

где C — постоянная Кюри, Θ — парамагнитная температура Кюри, χ_d и χ_p — температурно независимые вклады, определяемые соответственно диамагнетизмом заполненных электронных оболочек и парамагнетизмом свободных носителей заряда. Предварительная оценка величины χ_d была произведена в соответствии с выражением [12]

$$\chi = -Z_i(e^2/\hbar c)^2 N_A a_0^3 / 6 \langle (r/a_0) \rangle^2, \quad (2)$$

где Z_i — порядковый номер элемента, a_0 — борковский радиус, r — радиус электронной орбиты.

При последующей аппроксимации температурных зависимостей магнитной восприимчивости были определены значения величин, входящих в выражение (1), и

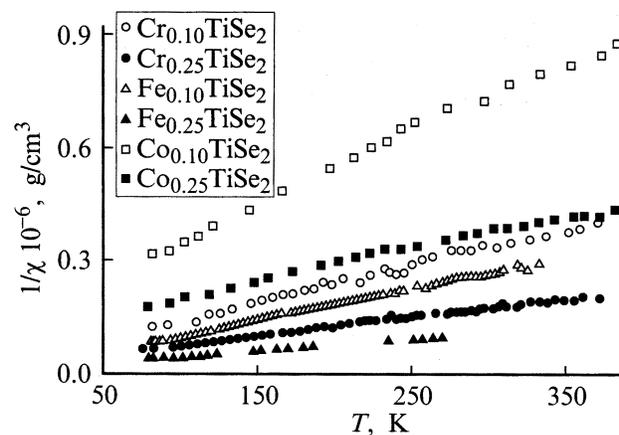


Рис. 2. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ для M_xTiSe_2 ($x = 0.10$ и 0.25).

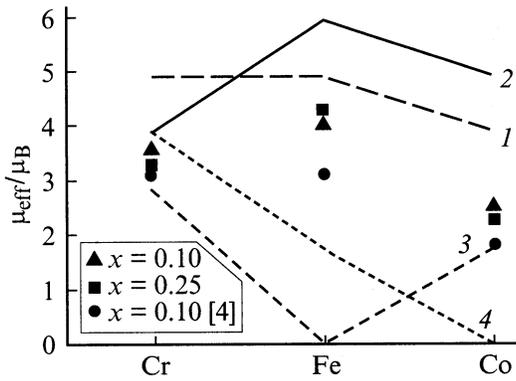


Рис. 3. Эффективные магнитные моменты, рассчитанные для свободных ионов (линии), и экспериментально полученные значения (точки) для трех интеркалированных элементов в соединениях M_xTiSe_2 . Высоко- (1, 2) и низкоспиновые состояния (3, 4) ионов M^{2+} (1, 3) и M^{3+} (2, 4).

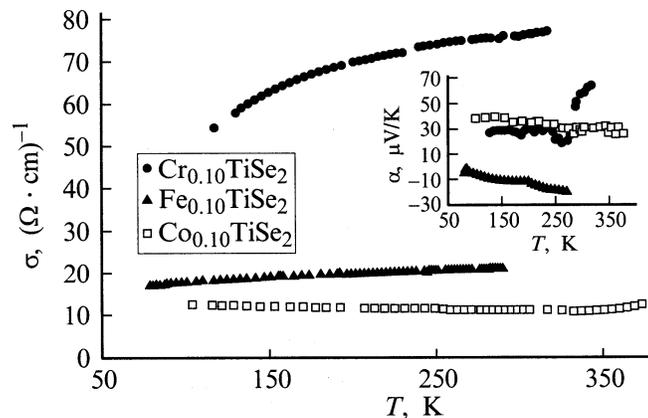


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости σ и коэффициента термоэдс α (на вставке) для $M_{0.10}TiSe_2$.

рассчитаны эффективные магнитные моменты атомов интеркалянта. Полученные в результате расчетов данные приведены в таблице.

На рис. 3 линиями показаны значения эффективных магнитных моментов для Cr, Fe и Co, которые рассчитаны с учетом их различных валентных и спиновых состояний. Точки соответствуют экспериментально полученным значениям для ионов интеркалянта в системах Cr_xTiSe_2 , Fe_xTiSe_2 , Co_xTiSe_2 для $x = 0.10$; 0.25. Сравнение представленных данных показывает, что экспериментальные данные для железа и кобальта наиболее близки к значениям для Fe^{2+} и Co^{2+} , а для хрома более вероятно трехвалентное состояние. Этот вывод оправдан еще и тем, что именно ион Cr^{3+} имеет наибольшее предпочтение к октаэдрическому окружению, о чем свидетельствуют оценки энергии стабилизации ионов хрома в различном кристаллическом окружении [13]. Видно, что экспериментально полученные эффективные магнитные моменты атомов хрома, железа и кобальта оказались меньше соответствующих значений для спиновых моментов ионов Cr^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} .

Причиной этого может служить отмеченная выше возможность гибридизации 3d-состояний внедряемых элементов с состояниями слоев $TiSe_2$. Полученные данные показывают, что концентрационные зависимости магнитных моментов коррелируют с поведением параметра c_0 для изучаемых систем: по мере сжатия кристаллической решетки значения μ_{eff} уменьшаются. Парамагнитные температуры Кюри для большинства исследованных образцов имеют отрицательный знак и невелики по абсолютной величине. Это указывает на существование магнитных взаимодействий антиферромагнитного типа, и при понижении температуры в этих материалах можно ожидать наличия антиферромагнитного упорядочения. Такое упорядочение было обнаружено в системе Fe_xTiSe_2 при $x \geq 0.25$ [5] и наблюдалось нами для $Fe_{0.5}TiSe_2$.

Исходный диселенид титана по своим электрическим свойствам является полуметаллом с проводимостью $900(\Omega \cdot cm)^{-1}$ при комнатной температуре [11]. Исследования электрических свойств показали, что для всех изученных систем наблюдается сильное уменьшение электропроводности интеркалированных образцов по сравнению с электропроводностью $TiSe_2$, несмотря на увеличение концентрации электронов, вносимых в кристаллическую решетку атомами интеркалянта (рис. 4). При этом в большинстве образцов знак коэффициента термоэдс указывает на p -тип проводимости, характерный для исходного диселенида титана. Такое поведение кинетических свойств позволяет предположить, что электроны оказываются связанными в потенциальной яме, создаваемой атомами интеркалянта, а зонная структура соединений, интеркалированных переходными элементами, по-видимому, претерпевает качественные изменения, заключающиеся в образовании полосы локализованных состояний. Это приводит к увеличению плотности состоя-

Эффективный магнитный момент (μ_{eff}), парамагнитная температура Кюри (Θ) и значение паулиевской магнитной восприимчивости (χ_p) для систем M_xTiSe_2

x	μ_{eff}/μ_B	Θ , K	χ_p 10^6 , cm^3/g
Cr_xTiSe_2			
0.10	3.6	-6.6	0.99
0.20	3.1	-7.4	1.15
0.25	3.2	-17.7	1.43
0.33	2.6	12.5	3.05
Fe_xTiSe_2			
0.05	4.9	-5.6	0.71
0.10	4.0	3.1	0.95
0.25	4.2	-19.9	1.49
0.37	3.3	6.5	2.58
0.42	3.3	-5.1	1.29
Co_xTiSe_2			
0.10	2.5	-34.6	0.75
0.20	2.4	-85.5	1.15
0.25	2.3	-66.1	1.09
0.33	1.6	-65.1	1.88

ний на уровне Ферми, что подтверждается возрастанием значений паулиевской магнитной восприимчивости при увеличении концентрации интеркалянта (см. таблицу).

Представленные результаты о концентрационном изменении структурных параметров, электрических и магнитных характеристик диселенидов титана, интеркалированных разными переходными элементами, показывают, что для всех исследованных атомов интеркалянта наблюдаются общие закономерности, независимо друг от друга свидетельствующие о возникновении при интеркаляции локализованных электронных состояний.

Наблюдаемые различия в концентрационных зависимостях физических характеристик при интеркалировании различными элементами (зависимость параметра c_0 при $x > 0.25$, различное относительное изменение параметров решетки и эффективного магнитного момента) должны быть связаны с особенностями в строении $3d$ -оболочек интеркалируемых атомов. Наиболее существенное различие между ними состоит в том, что у иона Cr^{3+} частично заполнены лишь три из пяти d -орбиталей, в то время как у ионов Fe^{2+} и Co^{2+} в высокоспиновом состоянии электроны находятся во всех d -орбиталях. Орбитали, имеющие z -компоненту электронной плотности, направлены к лигандам и поэтому склонны к формированию молекулярных орбиталей с окружающими атомами. Следует ожидать, что именно эти электроны будут в наибольшей степени подвержены гибридизации и делокализации при образовании ковалентных связей. Действительно, при интеркалировании кобальтом и железом уменьшение параметра c_0 продолжается до значительных больших концентраций интеркалянта, чем у образцов, интеркалированных хромом, а относительное уменьшение параметра максимально для системы Co_xTiSe_2 . Нужно отметить, что поскольку для ионов Cr^{3+} в отличие от Fe^{2+} и Co^{2+} характерно синглетное основное состояние, то ионы хрома менее склонны к гибридизации, приводящей к понижению энергии вследствие снятия вырождения, и искажению кристаллического окружения.

Увеличение степени делокализации d -электронов приводит к монотонному уменьшению μ_{eff} , и значение $1.6 \mu_B$ для $Co_{0.33}TiSe_2$ формально соответствует одному неспаренному электрону в одной из d -орбиталей кобальта. При внедрении железа эффективный магнитный момент для состава с $x = 0.05$ равен $4.9 \mu_B$, при $x = 0.42$ он уменьшается до $3.3 \mu_B$. При интеркалировании хромом участие d -электронов в гибридизации орбиталей проявляется в наименьшей степени и это соответствует наименьшему относительному изменению μ_{eff} .

Таким образом, в результате настоящего исследования показано, что, хотя интеркаляция дихалькогенидов титана $3d$ -переходными металлами в общем случае приводит к локализации электронов проводимости, степень локализации и связанные с этим свойства материалов в значительной степени определяются заполнением $3d$ -оболочки примеси и участием d -электронов в установлении ковалентных связей.

Список литературы

- [1] F. Raaum, F. Gronvold, A. Kjekshus, H. Haraldsen. J. Anorg. Chem. **317**, 91 (1962).
- [2] R.H. Friend. Rev. de Chimie Minerale. **19**, 467 (1982).
- [3] M. Inoue, M. Koyano, H. Negichi, Y. Ueda, H. Sato. Phys. Stat. Sol. **B132**, 295 (1985).
- [4] Y. Tazuke, T. Takeyama. J. Phys. Soc. Japan. **66**, 827 (1997).
- [5] M. Buhannic, P. Colombet, M. Danot, G. Calvarin. J. Solid. Stat. Chem. **69**, 280 (1987).
- [6] В.Г. Плещев, А.Н. Титов, А.В. Куранов. ФТТ **39**, 1618 (1997).
- [7] Y. Arnaod, M. Chevreton, A. Aheuanjinou, M. Danot, J. Rouxel. J. Solid State Chem. **17**, 9 (1976).
- [8] R.H. Friend, A.D. Yoffe. Adv. Phys. **36**, 1, 1 (1987).
- [9] О.Ю. Панкратова, Л.И. Григорьева, Р.А. Звинчук, А.В. Суворов. ЖНХ **38**, 410 (1993).
- [10] В.Г. Плещев, А.Н. Титов, С.Г. Титова, А.В. Куранов. Неорганические материалы **33**, 1333 (1997).
- [11] Л.С. Красавин, А.Н. Титов, В.М. Антропов. ФТТ **40**, 2165 (1998).
- [12] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. Т. 2. Мир, М. (1979). С. 264.
- [13] С. Крупицка. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 1. Мир, М. (1976). С. 135.