

01,12

Структурный фазовый переход типа порядок—беспорядок в системе интеркалированных атомов Ni в соединении $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$

© Н.В. Селезнева¹, В.Г. Плещев¹, Н.В. Баранов^{1,2}¹ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: hope_s@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 мая 2014 г.)

Методом порошковой рентгеновской дифракции детально изучены изменения кристаллической структуры интеркалированного соединения $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ в интервале температур от 93 до 700 К. Показано, что при нагревании до температуры около 400 К это соединение претерпевает фазовый переход от моноклинной структуры, описываемой пространственной группой $I12/m1$, к тригональной структуре ($P\bar{3}m1$), что связано с разупорядочением в подсистеме интеркалированных атомов Ni. В области перехода порядок—беспорядок выявлен эффект переохлаждения с образованием метастабильного состояния, характерный для фазовых переходов первого рода типа плавления и кристаллизации, а также обнаружено аномальное поведение электрического сопротивления.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 13-02-00364).

1. Введение

Особенностью кристаллического строения дихалькогенидов титана является наличие трехслойных блоков $X\text{—Ti—X}$, между которыми осуществляется слабая ван-дер-ваальсова (ВдВ) связь. Атомы титана занимают все возможные октаэдрические позиции внутри этих блоков. В случае стехиометрического состава такие же октаэдрические позиции, расположенные между блоками, остаются вакантными. В этом случае последовательность расположения атомов в структуре может быть представлена как $X\text{—Ti—X—V—X—Ti—X}$, где V — вакансии. Это позволяет заполнять вакантные позиции частично или полностью как избыточными атомами титана, так и атомами других элементов.

Как показано в многочисленных работах [1–6], особенности кристаллической структуры и физические свойства дихалькогенидов титана, интеркалированных атомами $3d$ -элементов, сильно зависят от сорта внедренных атомов, их концентрации и условий термообработки. Соединения с общей формулой $M_{1+y}X_2$ (M — переходный $3d$ -металл; X — халькоген; $0 \leq y \leq 1$) представляют собой класс химических соединений с большим числом вакансионно-упорядоченных фаз, кристаллизующихся в решетках, основанных на структурных типах NiAs или CdI_2 , таких как M_5X_8 , M_2X_3 , M_3X_4 и M_7X_8 . В нестехиометрических составах $M_{1+y}X_2$ незанятые вакантные позиции в структуре CdI_2 частично заполнены избыточными атомами металла с концентрацией y . Поэтому в данном случае упаковка слоев может быть представлена как $X\text{—}M_f\text{—}X\text{—}M_v\text{—}X\text{—}M_f\text{—}X, \dots$, где M_f — слой, полностью занятый атомами металла, а M_v — слой, частично занятый интеркалированными атомами металла. Кроме того, вакансии и атомы металла в частич-

но заполненных слоях могут испытывать упорядочение как в пределах одного V_v -слоя, так и между такими слоями. Это обстоятельство приводит к многообразию возможных структурных фазовых превращений, которые связаны как с переходами в состояние с соразмерной (несоразмерной) волной зарядовой плотности, так и с переходами типа порядок—беспорядок [7].

Ранее на основании экспериментов по высокотемпературной дифракции было подтверждено наличие упорядоченного состояния в соединении NiTi_2Se_4 вплоть до его диссоциации, в результате которой было отмечено появление фазы NiSe с никель-арсенидной структурой [8]. Однако при этом отмечалось и появление тригональной фазы с пространственной группой $P\bar{3}m1$, характерной для разупорядоченного состояния. На основании этого был сделан вывод, что моноклинная упорядоченная структура NiTi_2Se_4 трансформируется в тригональную (неупорядоченную) только за счет частичной диссоциации, а не вследствие перехода порядок—беспорядок. Подобные результаты были получены для составов $M\text{Ti}_2X_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) [9]. Согласно этим данным, для формирования упорядоченной структуры в интеркалированных соединениях большое значение имеет концентрационное соотношение металл/неметалл. Заметное отклонение от стехиометрии, которое можно представить как $M_{1+y}\text{Ti}_2X_4$, приводит к формированию неупорядоченной структуры с довольно широкой областью гомогенности, имеющей симметрию $3m$ [9,10]. Изменение состава при выделении второй фазы также рассматривалось в качестве причины аномалий на температурной зависимости электросопротивления соединений $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ и $\text{Ni}_{0.5}\text{TiS}_2$ [8], хотя температурная область, в которой обнаружено аномальное поведение сопротивления, и температура, при которой происходит процесс диссо-

циации, сильно отличаются. В то же время наличие аномалии на температурной зависимости электросопротивления при $T \sim 340$ К для соединений $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ и $\text{Ni}_{0.5}\text{TiS}_2$ связывалось с разупорядочением вакансий [10]. Приведенные данные показывают отсутствие единых представлений о формировании структурного состояния в соединении $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ и не позволяют однозначно интерпретировать природу аномалий, которые обнаруживаются на температурных зависимостях физических свойств данного соединения.

В настоящей работе проведены подробные структурные исследования образцов $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ в широкой области температур с целью установления эволюции их структурного состояния и выяснения природы изменений физических свойств.

2. Эксперимент

Соединение $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ было синтезировано методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах по двухстадийной технологии, описанной ранее в [11], при температуре $T = 800^\circ\text{C}$. Исследование кристаллической структуры и фазового состава в интервале температур 93–700 К выполнялось на дифрактометре Bruker AXS D8 Advance с низкотемпературной приставкой (ТТК450) и высокотемпературной приставкой (НТК16). Дифрактометр оснащен зеркалом Гебеля (Bruker, Германия), формирующим параллельный рентгеновский пучок, что позволяет прецизионно определять параметры элементарной ячейки с помощью дифрактограмм, полученных при разных температурах, без использования внутреннего эталона. Расчет дифрактограмм проводился методом полнопрофильного анализа с помощью программы FullProf [12].

Измерения электросопротивления образцов проводились стандартным четырехконтактным методом на предварительно спрессованных и отожженных образцах в интервале температур 4–420 К.

3. Результаты и их обсуждение

Дифрактограммы порошкового образца соединения $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$, полученные при комнатной температуре и при 400 К, представлены на рис. 1. При температуре 298 К кристаллическая структура образца относится к моноклинной сингонии (пространственная группа $I12/m1$), что согласуется с данными работ [8,10]. Выполненный анализ показал, что атомы Ni располагаются между блоками Se–Ti–Se, выстроены в цепочки вдоль оси b и образуют сверхструктуру $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times 2c_0$, где a_0 и c_0 — параметры гексагональной ячейки. При охлаждении образца от комнатной температуры до $T = 98$ К никаких существенных изменений дифракционной картины кроме сдвига положений рефлексов, вызванных сжатием решетки, выявлено не было. На дифракто-

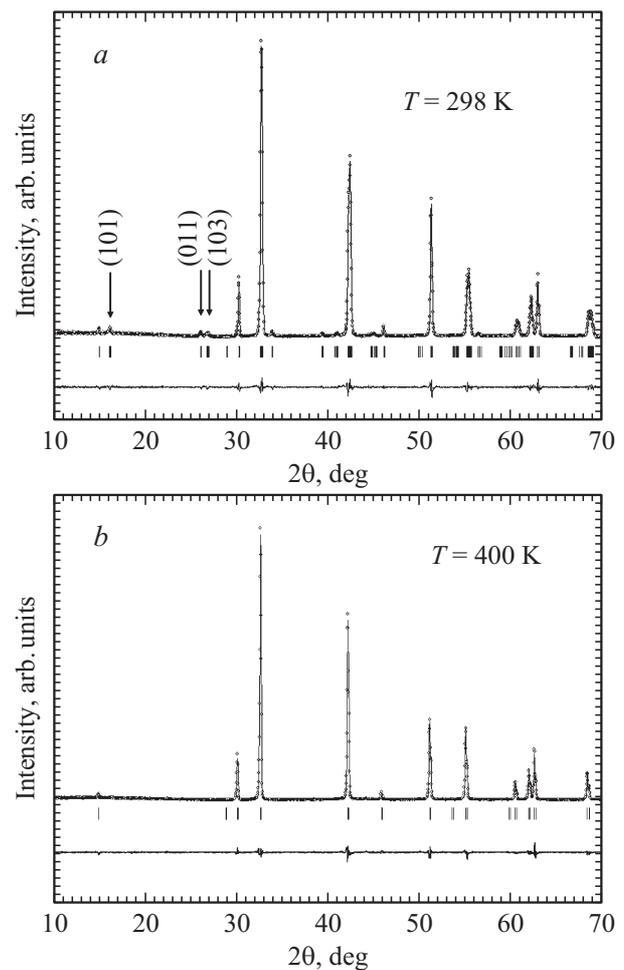


Рис. 1. Дифрактограммы образца $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ при $T = 298$ (a) и при 400 К (b). Точки — эксперимент, линия — расчет. Внизу приведена разностная кривая между ними. Штрихами показано рассчитанное положение рефлексов.

грамме, измеренной при 298 К (рис. 1, a), стрелками отмечены некоторые рефлексы: (101), (011) и (103), которые характерны только для моноклинной упорядоченной структуры и особенно чувствительны к процессу разупорядочения. Структурные параметры соединения $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$, определенные по результатам рентгенографических исследований при $T = 298$ К, представлены в таблице. Обращает на себя внимание величина теплового параметра для атомов никеля, которая оказалась в несколько раз большей по сравнению с другими атомами в данной структуре.

Как видно из рис. 1, b, нагрев образца до 400 К привел к исчезновению сверхструктурных рефлексов, характерных для упорядоченного расположения интеркалированных атомов никеля и вакансий. Симметрия кристаллической структуры соединения $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ при этой температуре описывается той же пространственной группой $P3m1$, что и симметрия исходного соединения TiSe_2 с незаполненным слоем между трехслойными блоками Se–Ti–Se. Структурные характеристики для

Структурные параметры соединения $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ при $T = 298$ и 400 К (a, b, c и β — параметры элементарной ячейки; x, y, z — координаты атомов; U — тепловые параметры, рассчитанные в изотропном приближении; R_B и wR_p — факторы сходимости)

	$T = 298$ К (пр.гр. $I12/m1$)				$T = 400$ К (пр.гр. $P3m1$)			
	6.161(1)				3.5638(6)			
	3.567(1)				3.5638(6)			
$a, \text{Å}$	11.836(2)				5.9265(4)			
$b, \text{Å}$	90.293(3)				90			
$c, \text{Å}$	x	y	z	$U, \text{Å}^2$	x	y	z	$U, \text{Å}^2$
Ni	0	0	0	0.12(1)	0	0	1/2	0.55(1)
Ti	0.0092(2)	0	0.2504(4)	0.05(2)	0	0	0	0.30(1)
Se1	0.1643(6)	1/2	-0.1218(2)	0.07(5)	0	0	0.2603(4)	0.10(1)
Se2	0.3322(6)	0	0.1184(1)	0.02(3)				
$R_B, \%$	4.56				2.18			
$wR_p, \%$	5.89				2.98			

для $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ при 400 К также приведены в таблице. Несмотря на сходство с исходным соединением, присутствие интеркалированных атомов Ni в структуре $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ проявляется, в частности, в уменьшенном значении параметра c , что связано в основном с уменьшением расстояния между соседними слоями халькогена, т. е. с сужением так называемой ВдВ-щели [5]. Из таблицы также следует, что величина теплового параметра U , характеризующая среднеквадратичные смещения атома от узла решетки, для атомов никеля и при $T = 400$ К существенно больше, чем для атомов селена и титана. Об уменьшении степени моноклинности при повышении температуры выше 300 К и о переходе к тригональной структуре со случайным расположением атомов никеля и вакансий свидетельствует факт постепенного падения интенсивности основных сверхструктурных рефлексов. Как видно из рис. 2, на котором детально показаны изменения в дифракционной картине в интервале уг-

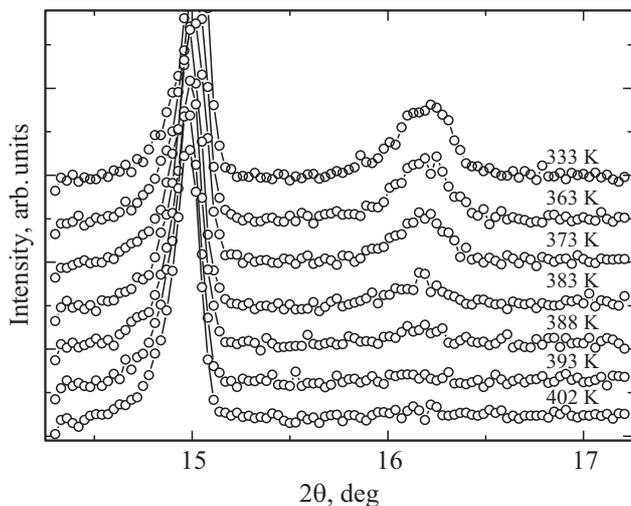


Рис. 2. Участок рентгенограмм $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$, демонстрирующий эволюцию сверхструктурного рефлекса (101) при повышении температуры.

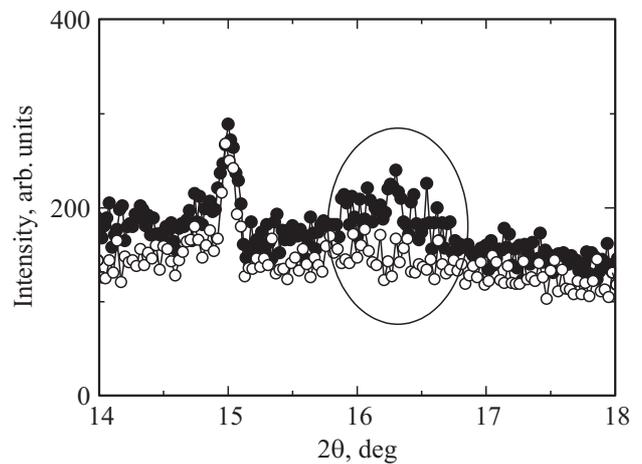


Рис. 3. Участок дифрактограмм, измеренных при комнатной температуре сразу после резкого охлаждения образца от 673 К (светлые кружки) и после выдержки в течение 12 h (темные кружки).

лов 14 – 17° , исчезновение сверхструктурного рефлекса (101) происходит при нагревании до температуры около 390 К. При более детальных исследованиях изменений структуры образца $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ в окрестности фазового перехода было обнаружено, что в подсистеме интеркалированных атомов и вакансий происходит не только разупорядочение при нагревании, которое можно рассматривать как своеобразное плавление, но и эффект переохлаждения с образованием метастабильного состояния. Такое поведение характерно для фазовых переходов первого рода типа плавления и кристаллизации. Так, после быстрого охлаждения образца от 673 К до комнатной температуры, т. е. до значений ниже критической температуры, на дифрактограмме нами не было выявлено сверхструктурных рефлексов (рис. 3), а полученная дифрактограмма соответствовала полностью разупорядоченному состоянию. Однако, как видно из рис. 3, при повторной съемке после выдержки этого

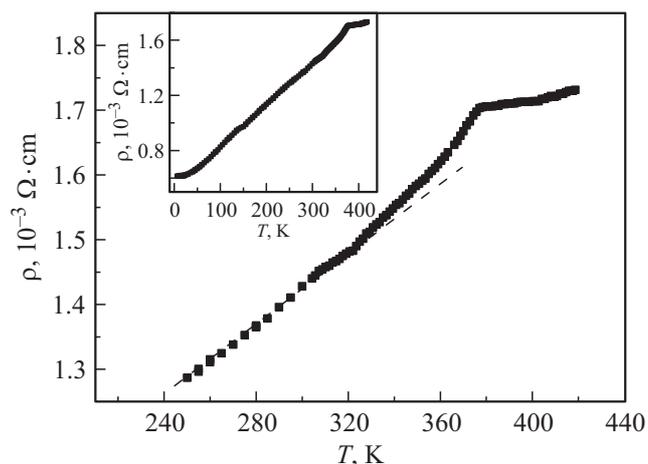


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления поликристаллического образца соединения $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ в области температур 240–420 К. На вставке показано изменение сопротивления в интервале от 4.2 до 420 К.

образца при комнатной температуре в течение 12 h на дифрактограмме вновь наблюдается появление сверхструктурных рефлексов, в частности (101). Появление сверхструктурных рефлексов свидетельствует об образовании зародышей упорядоченной фазы и об увеличении их объема с течением времени. Полученные данные показывают, что процессы упорядочения атомов никеля (кристаллизации) в $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ протекают с заметной скоростью даже при достаточно низких температурах. Этот вывод согласуется с высоким значением теплового параметра для атомов Ni (см. таблицу).

Для выяснения влияния структурных превращений в $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ при изменении температуры на физические свойства этого соединения нами были выполнены измерения температурной зависимости электрического сопротивления в интервале от 4.2 до 420 К. Как следует из рис. 4, изменение сопротивления с температурой в целом носит металлический характер, однако выше 320 К на зависимости $\rho(T)$ наблюдается отклонение от линейного хода, а при дальнейшем увеличении температуры в окрестности 380 К происходит резкое изменение наклона. Подобное поведение электросопротивления $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ с температурой было отмечено ранее [8]. Поскольку изменения в поведении электросопротивления происходят в том же интервале температур, в котором наблюдается разупорядочение в подсистеме внедренных атомов никеля и вакансий, можно заключить, что именно структурный переход является причиной аномалий на температурной зависимости сопротивления.

На основе анализа рентгенограмм, измеренных при разных температурах, были получены значения параметров решетки соединения $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$, которые представлены на рис. 5, *a*. На рис. 5, *b* приведена температурная зависимость объема V гексагональной ячейки в интервале от 93 до 700 К. Как можно видеть, в отличие от электрического сопротивления поведение

параметров решетки носит более сложный характер. При нагревании выше 150 К начинается ускоренный рост параметров и объема элементарной ячейки, который продолжается до 260 К, после чего происходит сжатие решетки при увеличении температуры до 360 К, сменяющееся более резким расширением решетки в интервале 360–420 К. Относительное увеличение объема в этой области температур составляет около 0.75%. Нагрев выше 420 К сопровождается слабым линейным ростом объема. Обычно переход порядок–беспорядок или плавление подрешетки интеркалированных атомов в дихалькогенидах переходных металлов сопровождается увеличением объема. В частности, подобные изменения в структуре, а также рост сопротивления образца при переходе наблюдались при увеличении температуры в соединениях $\text{Cu}_{0.5}\text{NbS}_2$ [13] и $\text{Ag}_{0.65}\text{TaS}_2$ [14]. Рост сопротивления при таком переходе связывают с увеличением рассеяния носителей заряда на статистически распределенных интеркалированных атомах. Поскольку в случае $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ увеличение объема элементарной ячейки и исчезновение сверхструктурных рефлексов происходит в том же интервале температур (от 360 до 420 К), в котором наблюдаются наиболее заметные изменения сопротивления, по-видимому, именно в этой области имеет место фазовый переход первого рода порядок–беспорядок. То обстоятельство, что в образце $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ этот переход осуществляется в довольно широком интервале температур, может быть обусловлено неоднородностями в распределении атомов никеля.

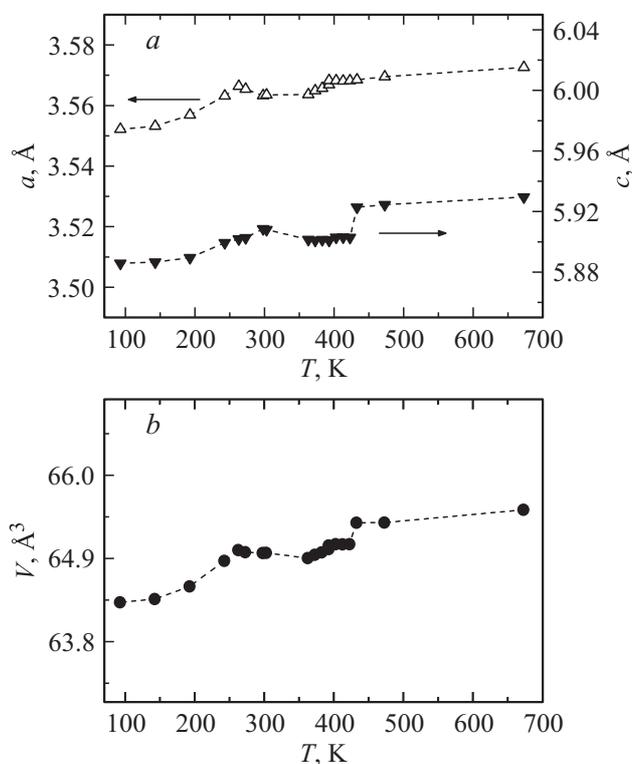


Рис. 5. Температурные зависимости параметров решетки (*a*) и объема элементарной ячейки (*b*) для соединения $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ в расчете на гексагональную ячейку.

Следует, однако, отметить, что сжатие решетки при нагревании в интервале 260–360 К трудно объяснить в модели плавления в подсистеме внедренных атомов. Наблюдаемые в этом диапазоне температур изменения параметров решетки могут быть связаны с деформациями в трехслойных блоках Se–Ti–Se решетки-матрицы, предшествующими разупорядочению атомов никеля. Как известно [15], исходное соединение TiSe₂ испытывает при охлаждении ниже температуры $T_c \sim 200$ К переход в состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП), который сопровождается образованием сверхструктуры типа $2 \times 2 \times 2$ и аномальными изменениями различных физических свойств. Несмотря на длительную историю исследований, природа этого перехода остается до конца невыясненной. Было установлено, что замещение титана или селена, а также интеркаляция небольшого количества других атомов приводит к исчезновению перехода в ВЗП-состояния. Однако при больших концентрациях интеркалированных атомов ($x \geq 0.25$) в ряде систем $M_x\text{TiSe}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$) в области температур от 120 до 250 К были обнаружены аномалии в поведении физических свойств, которые объяснялись возвращением перехода в ВЗП-состояние [7]. Поэтому возможно, что в соединении Ni_{0.5}TiSe₂ при нагревании выше 260 К начинаются структурные искажения в самой матрице TiSe₂, которая обладает склонностью к образованию сверхструктуры и образованию ВЗП, а затем при дальнейшем повышении температуры происходит разупорядочение интеркалированных атомов никеля.

4. Заключение

Рентгенографические исследования структурных характеристик Ni_{0.5}TiSe₂, проведенные в широком интервале температур, показали, что в этом соединении при повышении температуры происходят структурные превращения, сопровождающиеся аномальными изменениями объема элементарной ячейки типа сжатия (в интервале температур 260–360 К) и расширения (в интервале 360–420 К). Увеличение параметров решетки в диапазоне температур 360–420 К сопровождается исчезновением сверхструктурных рефлексов, что указывает на разупорядочение атомов Ni, внедренных между трехслойными блоками Se–Ti–Se. Этот переход сопровождается аномалией на температурной зависимости электросопротивления из-за увеличения рассеяния носителей заряда, обусловленного беспорядком в системе внедренных атомов. Аномальные изменения структурных параметров в области 260–360 К могут быть связаны с деформациями в сэндвичах Se–Ti–Se. Критическая температура перехода порядок–беспорядок для Ni_{0.5}TiSe₂ ($T_{\text{crit}} \sim 400$ К) близка к значению T_{crit} для изоструктурного соединения на основе дисульфида титана Ni_{0.5}TiS₂ (345 К) [10]). Сравнение этих значений с данными для других $M_{0.5}\text{TiX}_2$ соединений ($X = \text{S}, \text{Se}$), интеркалированных атомами 3d-металлов (M), показывает, что критическая температура перехода в разупорядоченное состояние уменьшается с увеличением степени

заполнения 3d-электронной оболочки. Так, для Fe_{0.5}TiS₂ и Co_{0.5}TiS₂ получены значения T_{crit} около 720 [16] и 550 К [17] соответственно. Можно предположить, что заполнение 3d-орбиталей приводит к уменьшению степени ковалентности и ослаблению связей $M-X$. В пользу такого предположения свидетельствуют также результаты исследования соединений Cu_xTiS₂, интеркалированных атомами меди, для которых отмечается преимущественно ионный характер связей Cu–S [18]. Невысокое значение критической температуры перехода порядок–беспорядок в системе Ni_xTiSe₂ ($T_{\text{crit}} \sim 400$ К), а также большее значение амплитуды тепловых колебаний атомов Ni по сравнению с титаном и селеном указывают на высокую подвижность атомов никеля даже при комнатной температуре.

Получены данные, которые свидетельствуют о том, что переход порядок–беспорядок в системе интеркалированных атомов никеля в соединении Ni_{0.5}TiS₂ аналогичен фазовому переходу первого рода типа плавления и кристаллизации. При быстром охлаждении образца от температуры выше критической выявлены эффекты, аналогичные переохлаждению расплава с образованием метастабильного состояния.

Список литературы

- [1] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. Adv. Phys. **38**, 565 (1989).
- [2] S.S.P. Parkin, R.H. Friend. Phil. Mag. B **41**, 65 (1980).
- [3] S.S.P. Parkin, R.H. Friend. Phil. Mag. B **41**, 95 (1980).
- [4] V.G. Pleschov, N.V. Baranov, A.N. Titov, K. Inoue, M.I. Bartashevich, T. Goto. J. Alloys Comp. **320**, 13 (2001).
- [5] N.V. Baranov, K. Inoue, V.I. Maksimov, A.S. Ovchinnikov, V.G. Pleschov, A. Podlesnyak, A.N. Titov, N.V. Toporova. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 9243 (2004).
- [6] N.V. Baranov, V.G. Pleshchev, N.V. Selezneva, E.M. Sherokalova, A.V. Korolev, V.A. Kazantsev, A.V. Proshkin. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 506 002 (2009).
- [7] N.V. Baranov, V.I. Maksimov, J. Mesot, V.G. Pleschov, A. Podlesnyak, V. Pomjakushin, N.V. Selezneva. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 016 005 (2007).
- [8] R.H. Plovnick, M. Vlasse, A. Wold. Inorg. Chem. **7**, 1, 127 (1968).
- [9] R.H. Plovnick, D.S. Perloff, M. Vlasse, A. Wold. J. Phys. Chem. Solids **29**, 1935 (1968).
- [10] Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouanjiou, M. Danot, J. Rouxel. J. Solid State Chem. **17**, 9 (1976).
- [11] В.Г. Плещев, Н.В. Топорова, А.Н. Титов, Н.В. Баранов. ФТТ **46**, 1153 (2004).
- [12] H.M. Rietveld. J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).
- [13] B.W. Pfalzgraf, H. Spreckels, W. Paulusmm, R. Schollhorn. J. Phys. F: Met. Phys. **17**, 857 (1987).
- [14] G.S. Boebinger, N.I.F. Wakefield, E.A. Marseglia, R.H. Friend, G.J. Tatlock. Physica B + C **117/118**, 608 (1983).
- [15] F.J. Di Salvo, D.E. Moncton, J.V. Waszczak. Phys. Rev. B **14**, 4321 (1976).
- [16] S. Muranaka. Mater. Res. Bull. **8**, 679 (1973).
- [17] T. Kawasaki, K. Ohshima. J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 044 601b (2011).
- [18] T. Kusawake, Y. Takahashi, M.Y. Wey, K. Ohshima. J. Phys.: Cond. Matter **13**, 9913 (2001).