

# Структура и свойства интеркалатного соединения $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$

© А.А. Титов, А.И. Меренцов, А.Е. Карькин\*, А.Н. Титов\*, В.В. Федоренко\*

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

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

E-mail: a.a.titov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 апреля 2008 г.)

Методом прямого синтеза из элементов синтезирована квазибинарная интеркалатная система  $\text{Cu-TiSe}_2$ . Изучена ее фазовая диаграмма, определена граница растворимости меди и структура материала. В диапазоне концентраций меди вплоть до 60 mol% выращены монокристаллы и измерена температурная зависимость сопротивления. Показано, что в изученном концентрационном интервале интеркаляция меди приводит к комплексу явлений, наблюдающихся при интеркаляции щелочных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 06-03-32900 и программы Минобрнауки РФ „Развитие научного потенциала высшей школы“ (РНП.2.1.1.6945).

PACS: 81.05.Vx, 81.10.Aj, 72.15.-v

Надавно обнаруженный факт сосуществования в системе  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  состояния с волной зарядовой плотности и сверхпроводимости вызвал большой интерес к этому материалу. Вслед за пионерской работой [1] во всех последующих (см., например, [2,3]) отмечалась ограниченность растворимости меди в системе  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  предельным составом  $\text{Cu}_{0.11}\text{TiSe}_2$ . Столь низкое значение предельной растворимости не имеет аналогов среди интеркалатных соединений дихалькогенидов титана и должно, вероятно, иметь вескую физическую причину. Для проверки этого результата мы предприняли синтез и структурный анализ соединений системы  $\text{Cu-TiSe}_2$ .

В отличие от использованного во всех остальных работах метода газотранспортных реакций мы использовали в качестве основного обычный ампульный синтез с керамическими образцами, полученными диффузионным твердофазным внедрением металлической меди в заранее синтезированный  $\text{TiSe}_2$ . Для внедрения мы использовали медь марки ОСЧ 11-4 чистотой 99.99%. Реакция внедрения проводилась при температурах 450 и 950°C в откачанных до  $10^{-5}$  торг кварцевых ампулах. Гранулы меди, использованные при синтезе, имели характерный размер  $\sim 5 \times 2 \times 2$  mm. По-видимому, столь крупный размер не позволял получить однородный материал в один прием, несмотря на очевидно высокую диффузионную подвижность меди. В связи с этим образцы подвергались гомогенизации путем размола, перемешивания, прессования и последующего отжига при той же температуре. Для образцов, синтезированных при температуре 950°C, этой процедуры оказалось достаточно для получения визуально однородного материала. Материал же, синтезированный при температуре 450°C, оказался неоднородным и загрязненным  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Многократное повторение гомогенизации снижало содержание этой фазы, но полностью избавиться от нее не удавалось, по крайней мере до трех циклов. Такой эффект никогда не наблюдался в материалах, интеркалированных металлами с диффузионной подвижностью, далекой от супер-

ионных величин. Вероятно, это связано с протеканием конкурирующих процессов взаимодействия меди с  $\text{TiSe}_2$  и парами селена над его поверхностью. Поскольку давление насыщенного пара селена над  $\text{TiSe}_2$  достаточно велико, высокий коэффициент диффузии меди как в  $\text{TiSe}_2$ , так и в  $\text{Cu}_2\text{Se}$  приводит к образованию значительного количества посторонней фазы.

Аттестация полученных визуально гомогенных образцов выполнялась методом рентгеноструктурного анализа (аппарат ДРОН-6,  $\text{Co K}_\alpha$ -излучение, Fe-фильтр). Следует отметить, что несмотря на видимую гомогенность, на рентгенограммах образцов все же присутствуют слабые линии  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Содержание этой фазы, оцененное по соотношению интенсивностей наиболее сильных линий (111)  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и (101) фазы  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ , изоструктурной  $\text{TiSe}_2$ , показано на рис. 1. Таким образом, реальное содержание меди  $x$  в  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  меньше номинального примерно на величину, соответствующую данным рис. 1, поскольку часть меди пошла на образование  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

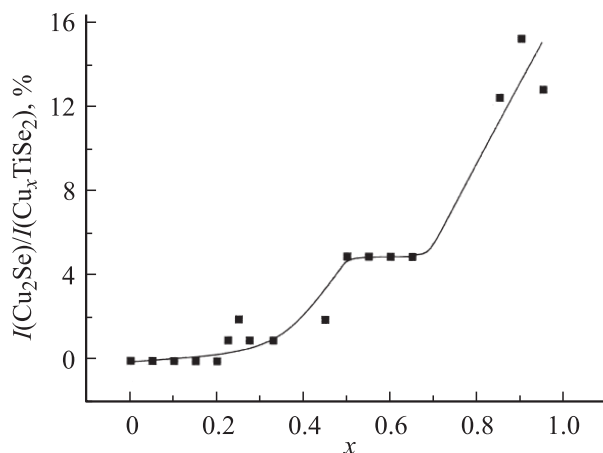
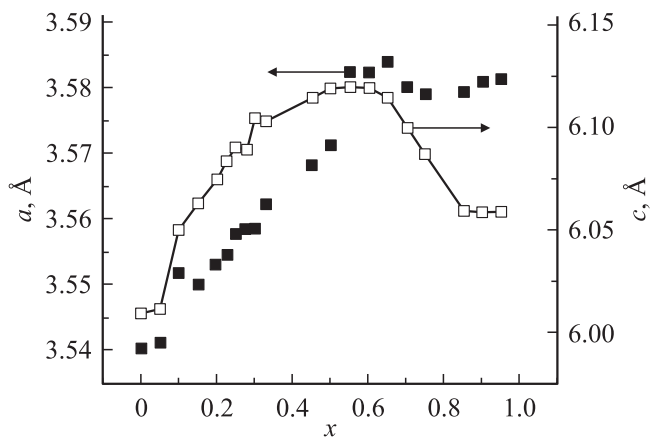


Рис. 1. Отношение интенсивностей линий (111)  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и (101)  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  как функция содержания меди в навеске.



**Рис. 2.** Постоянные решетки  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  в зависимости от содержания меди  $x$ .

Основной фазой всех исследованных образцов являлась фаза, изоструктурная  $\text{TiSe}_2$ , параметры решетки которой зависели от содержания меди в образце. Это позволяет идентифицировать ее как  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ . Зависимость постоянных решетки  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  от содержания меди  $x$ , задаваемого при навеске, приведена на рис. 2. Хорошо видно, что при  $x > 0.8$  параметры становятся постоянными, что, очевидно, указывает на предел растворимости меди. С этим выводом хорошо согласуется резкое возрастание содержания  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в этой области (рис. 1). Ясно, что эта фаза образуется из нерастворившейся меди, захватывающей Se из пара над поверхностью  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ .

Поскольку ошибка, связанная с образованием  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в области  $x < 0.8$ , намного меньше величины изменения концентрации меди, задаваемой при синтезе (рис. 1), растворимость меди в  $\text{TiSe}_2$  намного превосходит объявленную в [11] величину  $x = 0.11$ . Представляется, что такое различие связано с разной методикой получения образцов. В работе [1] интеркаляция меди в  $\text{TiSe}_2$  осуществлялась методом газотранспортных реакций одновременно с выращиванием кристаллов. При этом в качестве источника меди и газа-носителя — Cl использовался  $\text{CuCl}$ . Очевидно, что увеличение содержания меди требует увеличения концентрации  $\text{CuCl}$  в рабочем объеме реактора. Но это приводит и к росту давления Cl, а следовательно, к сдвину равновесия реакции  $\text{CuCl} + \text{TiSe}_2 = \text{Cu}_x\text{TiSe}_2 + \text{Cl}$  влево. Таким образом, предел растворимости  $x = 0.11$ , полученный при таком методе синтеза, следует рассматривать не как равновесие между металлической медью и  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ , но как равновесие между  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ . Полученный же нами предел растворимости соответствует равновесию  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  с металлической медью.

Во всем исследованном интервале растворимости меди в  $\text{TiSe}_2$  вплоть до предела растворимости при  $x = 0.8$  на порошковых рентгенограммах не наблюдается никаких линий, которые можно было бы связать с упорядочением

дочением меди в решетке  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ . Концентрационная зависимость параметров решетки  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  демонстрирует увеличение параметра  $c_0$  в области  $x < 0.6$ . Такое поведение характерно для щелочных металлов, которые не образуют ковалентных связей с решеткой-матрицей. В этом случае интеркаляция сопровождается переносом валентного электрона в зону проводимости  $\text{TiSe}_2$ , как правило, без существенного искажения плотности состояний в ней. Очевидно, что это должно приводить к росту концентрации свободных носителей заряда и, следовательно, проводимости металлического типа. Для проверки этого утверждения мы выполнили измерение температурных зависимостей проводимости и постоянной Холла на монокристаллических образцах  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ . Измерения были выполнены на монокристаллических образцах вдоль базисной плоскости кристаллов.

Для выращивания кристаллов мы использовали метод газотранспортных реакций в двух основных вариантах. Прежде всего монокристаллы  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  выращивались с использованием брома в качестве газа-носителя. Для этого в ампулу с  $\text{TiSe}_2$  добавляли  $\text{CuBr}$  и требуемое количество металлической меди. Процесс протекает достаточно интенсивно даже при столь низких температурах, как  $400^\circ\text{C}$ , и позволяет получить кристаллы с размерами до  $5 \times 5 \times 0.01$  mm. При больших концентрациях меди ( $x \sim 0.3$  и больше) процесс выращивания сильно замедляется. Вероятно, это связано с тем обстоятельством, что большое содержание металлической меди снижает давление газа-носителя вследствие его связывания. Это вынудило нас использовать традиционный метод выращивания с йодом в качестве газа-носителя для кристаллов с большим содержанием меди. Этот метод применим при температурах не ниже  $600^\circ\text{C}$  и также позволяет получать качественные и достаточно крупные кристаллы. Состав кристаллов, как правило, слегка отличался от состава шихты и аттестовывался с помощью микрондового анализа с использованием микроскопа JEOL-733. Анализ показал, что содержание газа-носителя в итоговых кристаллах не превосходит 0.1 at% для низкотемпературного метода и находится за пределами чувствительности в случае выращивания с использованием йода при температурах выше  $600^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что при низкотемпературном выращивании перенос наблюдался на горячий конец, тогда как в высокотемпературном варианте перенос происходил на холодный конец. Это обстоятельство наряду с различной степенью загрязненности кристаллов, полученных этими методами, наводит на мысль о возможных различиях в механизмах роста. Обоиими методами нам удалось вырастить кристаллы в диапазоне концентраций меди  $0 < x < 0.58$ , т.е. в области, практически совпадающей с областью увеличения параметра  $c_0$  с ростом  $x$ .

Измерения проводимости выполнены четырехзондовым методом в геометрии Монтгомери [5]. Результаты измерений приведены на рис. 3 и 4. Хорошо видно, что проводимость носит металлический характер и увеличивается с ростом содержания меди. Эти данные хорошо

согласуются с выводом о донорном характере меди в  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  в диапазоне  $x \cong 0-0.6$ . Донорный характер подтверждает также отрицательная величина постоянной Холла (рис. 5). Прямым доказательством переноса заряда от меди на решетку  $\text{TiSe}_2$  является зависимость концентрации носителей заряда, полученная из постоянной Холла, от содержания меди, приведенная на рис. 6.

В области концентрации меди от 0.6 до 0.8 наблюдается необычное поведение параметров решетки, указывающих на ее сжатие в направлении нормали к базисной плоскости с увеличением содержания меди. Это характерно для материалов, в которых интеркаляция приводит к формированию ковалентных центров, захватывающих электроны проводимости. Такая ситуация может возникнуть [6] в случае, если гибридные состояния  $\text{Cu}4s/\text{Ti}3d$ , центров  $\text{Ti}-\text{Cu}-\text{Ti}$ , которые могут действовать как ловушки свободных электронов и центры деформации решетки, расположены немного выше уровня Ферми в  $\text{TiSe}_2$ . Тогда они начинают заполняться по достижении уровнем Ферми дна зоны примесных

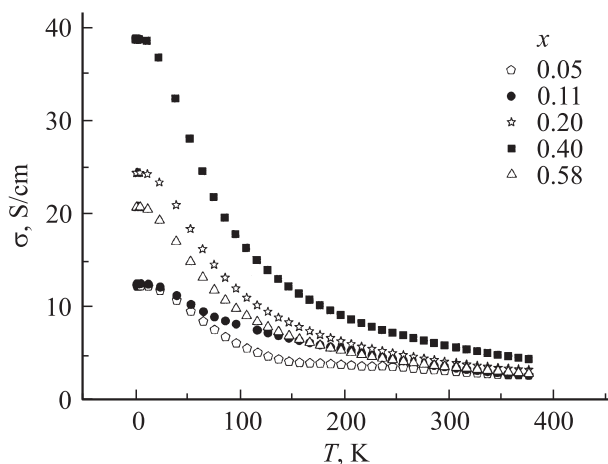


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости монокристаллов  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ .

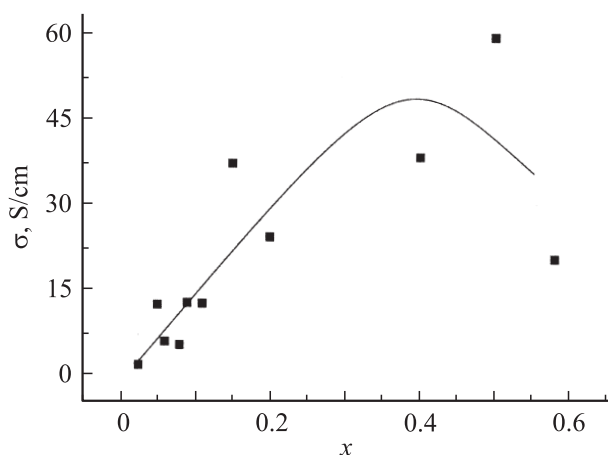


Рис. 4. Концентрационная зависимость проводимости монокристаллов  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  при температуре 1.6 К.

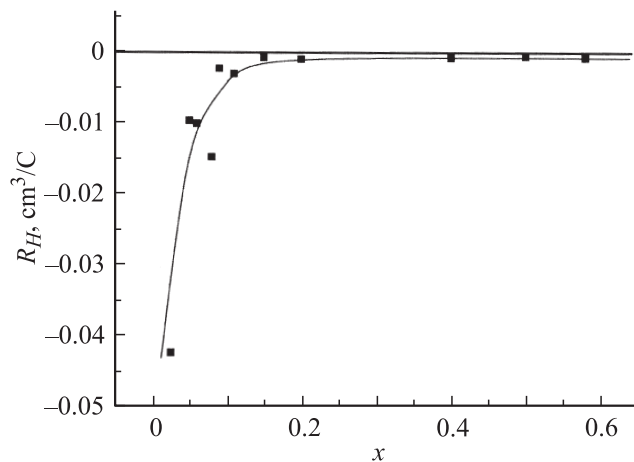


Рис. 5. Концентрационная зависимость постоянной Холла монокристаллов  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  при температуре 1.6 К.

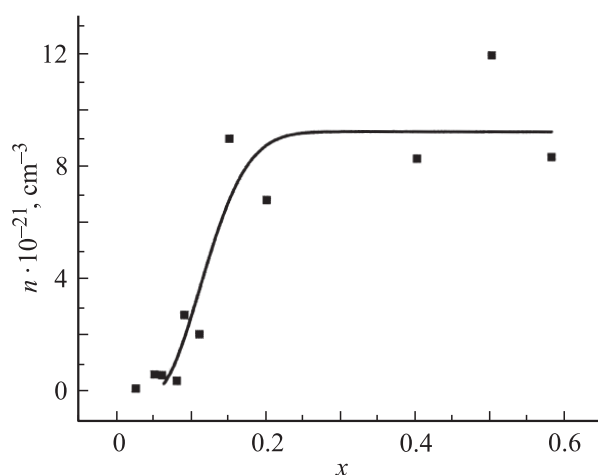


Рис. 6. Зависимость концентрации носителей, рассчитанной из постоянной Холла при температуре 1.6 К, от содержания меди в монокристаллах  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ .

состояний. Уровень же Ферми возрастает вследствие переноса электронов меди в зону проводимости  $\text{TiSe}_2$ , как это показывают прямые измерения методом ARPES (фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением) [7]. Проверить это можно было бы прямыми измерениями сопротивления, однако пока нам не удалось вырастить монокристаллы требуемого состава ( $x = 0.6-0.8$ ). Следует заметить, что на концентрационной зависимости как проводимости, так и концентрации носителей заряда вблизи состава  $x = 0.6$  наблюдается тенденция к насыщению или даже снижению. Это подтверждает наши предположения, хотя эффект слишком мал для уверенных утверждений.

Таким образом, можно считать установленным, что растворимость меди в  $\text{TiSe}_2$  составляет не менее 80 mol%, и в области концентраций  $x < 0.6$  интеркаляция меди приводит к переносу заряда в зону проводимости  $\text{TiSe}_2$ .

## Список литературы

- [1] E. Morosan, H.W. Zandbergen, B.S. Dennis, J.W.G. Bos, Y. Onose, T. Klimczuk, A.P. Ramires, N.P. Ong, R.J. Cava. *Nature Physics* **2**, 544 (2006).
- [2] G. Wu, H.X. Yang, L. Zhao, X.G. Luo, T. Wu, G.Y. Wang, X.H. Chen. *Phys. Rev. B* **76**, 024 513 (2007).
- [3] G. Li, W.Z. Hu, J. Dong, D. Qian, D. Hsieh, M.Z. Hasan, E. Morosan, R.J. Cava, N.L. Wang. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 167 002 (2007).
- [4] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. *ФТТ* **42**, 1567 (2000).
- [5] H.C. Montgomery. *J. Appl. Phys.* **42**, 2971 (1971).
- [6] А.Н. Титов, Х.М. Биккин. *ФТТ* **34**, 3593 (1992).
- [7] D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, E. Morosan, N.L. Wang, Y. Xia, R.J. Cava, M.Z. Hasan. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 117 007 (2007).