

Аномалии структуры и свойств диселенида титана, интеркалированного железом

© Е.Г. Галиева, Н.А. Данилова, С.В. Пряничников, С.Г. Титова,
А.Н. Титов, И.А. Бобриков, А.М. Балагуров

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

E-mail: physicsmet@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 5 июня 2007 г.)

На примере Fe_xTiSe_2 методами термического анализа, дифракции нейтронов и исследования проводимости на постоянном токе изучен переход между режимами тяжелых и локализованных поляронов, сопровождающийся аномалией кристаллографических параметров. Наблюдающиеся при более высокой температуре изменение характера и величины проводимости, а также тепловой эффект связываются с термическим размытием поляронной зоны. Различие данных для Fe_xTiSe_2 с ранее полученными результатами для соединения Ag_xTiTe_2 согласуется с различием в энергии связи поляронной зоны в этих материалах.

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

PACS: 64.70.Kb, 64.70.-p, 64.75.+g, 61.12.Ld

1. Введение

Интеркалантные материалы на основе дихалькогенидов титана демонстрируют поляронный тип локализации носителей заряда [1]. Простота структуры и широкие возможности изменения энергии связи поляронных состояний и концентрации поляронов делают этот класс материалов удобными модельными соединениями для изучения влияния поляронной формы носителей заряда на структуру, физические свойства и термодинамику материала.

Принципиальным явлением, обнаруженным в такого рода системах, оказалось наличие фазового перехода первого рода, сопровождающего изменение степени локализации носителей заряда при переходе от режима тяжелых поляронов (ТП) (безактивационный тип проводимости) к режиму локализованных поляронов (ЛП) (прыжковая проводимость) в так называемой точке коллапса поляронной зоны (КПЗ). Этот результат противоречит теоретическим представлениям, развитым для случая изолированного полярона (см., например, [2]). В случае заполнения поляронной зоны менее чем наполовину первый род перехода ТП–ЛП удалось объяснить как результат распада однородного материала на фракции с заполнением поляронной зоны, обеспечивающим термодинамическую устойчивость материала [3]. Однако в тех случаях, когда поляронная зона заполнена более чем наполовину, скачкообразное изменение характеристик материала объяснить аналогичным образом не удается. Например, в составах Fe_xTiSe_2 , отвечающих условию термодинамической устойчивости (поляронная зона заполнена более чем наполовину) [4], переход между локализованным и делокализованным состояниями поляронной подсистемы также является скачкообразным [5]. Более того, делокализованное со-

стояние может быть зафиксировано закалкой; переход между локализованным и делокализованным состояниями сопровождается эндотермическим эффектом [5]. Таким образом, есть все основания считать переход между режимами ТП и ЛП фазовым переходом первого рода.

В настоящей работе с помощью высокотемпературной нейтронографии и дифференциального термического анализа (ДТА) исследованы особенности структуры и проводимости Fe_xTiSe_2 при изменении температуры вблизи КПЗ.

2. Эксперимент

Образцы Fe_xTiSe_2 , $x = 0.1$ и 0.25 , были получены методом ампульного синтеза из элементов [1,5]. Выбор данных составов связан с тем, что они попадают в интервал концентраций, при которых еще не наблюдается упорядоченная интеркаланта [6]. Электропроводность измеряли стандартным четырехзондовым методом на керамических образцах. Для измерений использовались образцы, закаленные от 800, 600, 400 и 220°C и медленно охлажденные от 800°C (последние отмечены как SC-образцы). Выбор температур закалки обеспечивал охват всего температурного интервала, включающего точку КПЗ (СРВ), $T_{\text{СРВ}} \approx 500^\circ\text{C}$, оценка сделана по результатам измерения электрических свойств (рис. 1). Перед закалкой образцы отжигали в откачанной кварцевой ампуле в течение суток при 800°C, затем температура снижалась до температуры закалки, и при этих условиях образцы выдерживались еще в течение суток. Закалку производили в воду со льдом. Температура медленно охлаждаемых образцов уменьшалась от 800°C со скоростью 10 К/ч.

Образцы для ДТА-измерений готовились так же, как и для измерений проводимости, но только с закалкой от 800°C (ЗАК) (с фиксацией режима ТП) и медленным охлаждением (SC — slow cooling) (режим ЛП). ДТА-эксперимент выполнен на автоматизированном дериватографе Q-1500. Образцы помещали в откачанную до 10^{-5} Торг кварцевую ампулу со специальным пазом под термопару. Это позволило проводить предварительные термообработки и собственно измерения, не извлекая образцы на воздух, что предохраняло их от деградации вследствие окисления, неконтролируемого испарения халькогена и пр. Масса образца составляла ~ 1 г, скорость нагрева — 5 К/min, точность измерения ДТА сигнала — $\sim 1 \mu\text{V}$. Для контроля измерения повторялись трижды, и было получено хорошее согласие результатов.

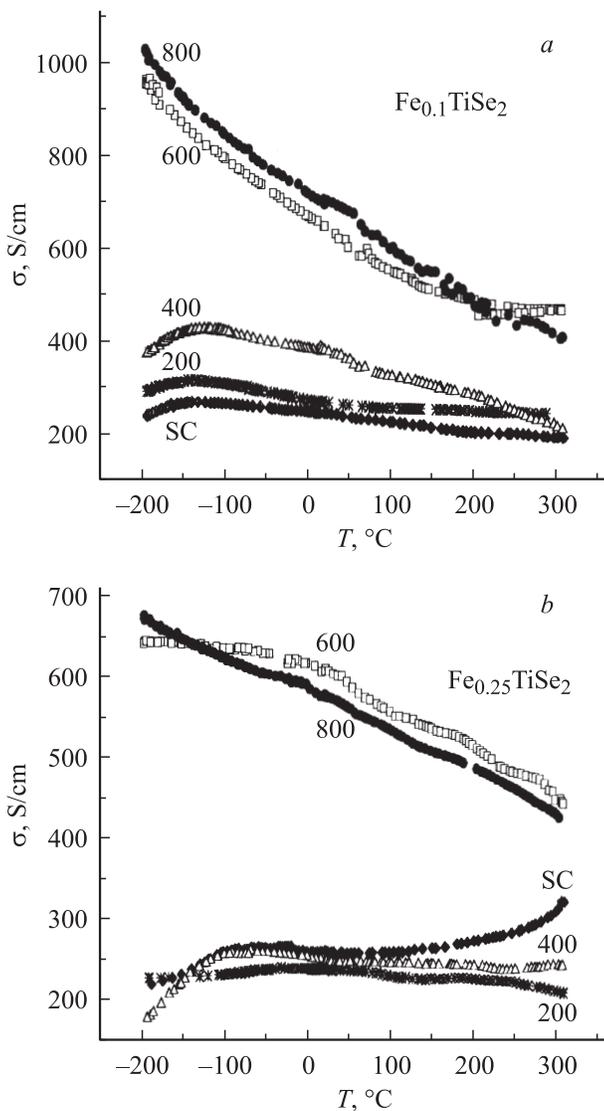


Рис. 1. Проводимость закаленных и медленно охлажденных образцов $\text{Fe}_{0.1}\text{TiSe}_2$ (a) и $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$ (b) как функция температуры. Температура закалки (в °C) указана рядом с каждой кривой. SC — медленно охлажденные образцы.

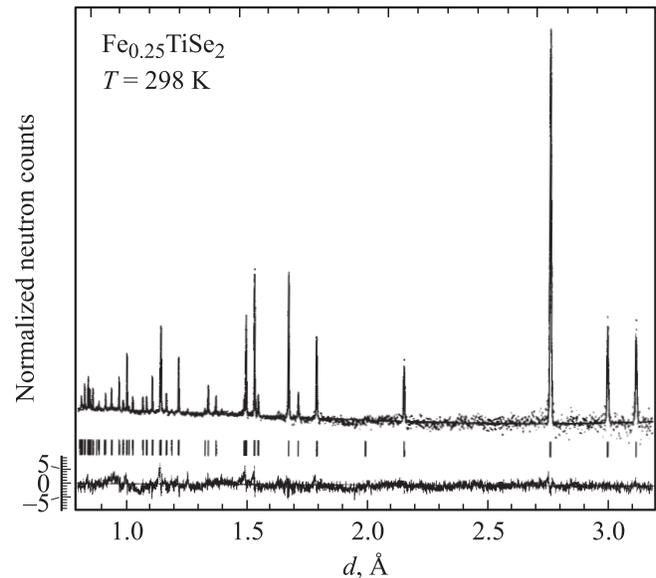


Рис. 2. Нейтронный дифракционный спектр SC-образца $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$, измеренный при комнатной температуре и обработанный по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, расчетная и разностная функции. Вертикальные штрихи указывают расчетные положения дифракционных пиков.

Нейтронные дифракционные данные получены на спекрометре ФДВР [7] (импульсный реактор ИБР-2, Дубна) с высокой разрешающей способностью по межплоскостному расстоянию ($\Delta d/d \approx 0.001$), что позволило выполнить прецизионный анализ структуры. Дифракционные спектры измеряли в режиме нагрева образца от 25 до 650°C, время экспозиции при каждой температуре составляло 4 h. Пример спектра, измеренного при $T = 25^\circ\text{C}$ от SC- $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$ и обработанного по методу Ритвельда с использованием программы MR1A, показан на рис. 2. Спектры обрабатывались в пр. гр. $P\bar{3}m$ (№ 164), $Z = 1$, атомы Ti — в позиции $(1a)(0, 0, 0)$, атомы Fe — в позиции $(1b)(0, 0, 0.5)$, атомы Se — в позициях $(2c)(1/3, 2/3, z)$. При 25°C $a = 3.5927$ (1) Å, $b = 5.9904$ (1) Å, $z(\text{Se}) = 0.2553$ (2).

3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости проводимости образцов, подвергнутых описанным термообработкам, приведены на рис. 1 для обоих составов. Хорошо видно, что они распадаются на две группы с примерно одинаковым поведением: образцы, закаленные от температур 600 и 800°C демонстрируют металлическую проводимость, тогда как образцы, закаленные от более низких температур, и SC-образцы показывают более низкую проводимость, слабо зависящую от температуры.

Экспериментальные ДТА-результаты для образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$ приведены на рис. 3. Отчетливо видно, что для SC-образцов наблюдается экзотермический пик

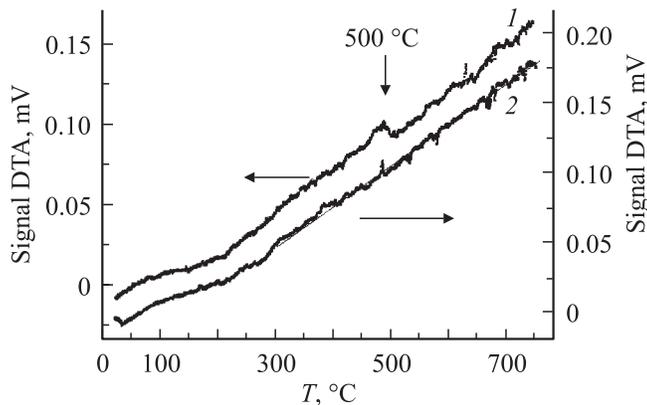


Рис. 3. Результаты ДТА-измерений для образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$ групп SC (1) и ЗАК (2).

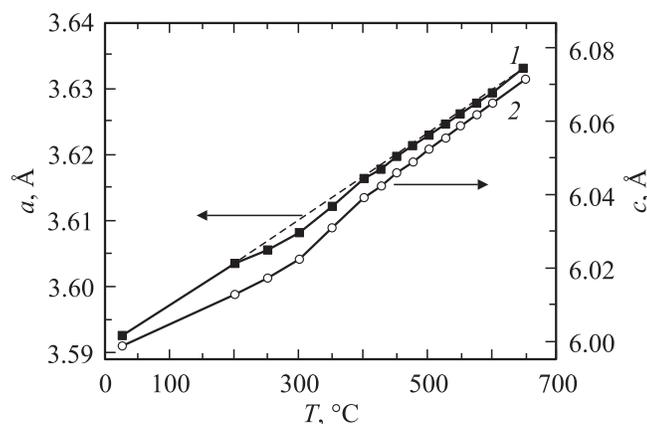


Рис. 4. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки a (1) и c (2) для SC-образца $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$. Вблизи 300°C имеет место отклонение температурной зависимости параметров ячейки от линейного хода.

вблизи 500°C , тогда как участок $350\text{--}800^\circ\text{C}$ для ЗАК-образцов хорошо аппроксимируется линейной функцией, что указывает на отсутствие каких-либо тепловых эффектов в этом диапазоне температур. Для обеих групп образцов наблюдается излом вблизи $250\text{--}300^\circ\text{C}$, для SC-образцов экзоэффект при 500°C соответствует переходу ТП–ЛП. В образцах группы ЗАК, где фиксировался режим ЛП, этот переход не наблюдается из-за отсутствия эффекта отжига. Эффект, наблюдающийся при 500°C , близок к точке перехода между режимами проводимости, тогда как излом при 300°C не связан со сколько-нибудь заметными изменениями проводимости.

На температурных зависимостях параметров элементарной ячейки для обоих изученных составов с $x = 0.1$ и 0.25 наблюдается аномальное поведение параметров структуры; для SC-образца $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$ в диапазоне $200\text{--}400^\circ\text{C}$ хорошо заметно отклонение температурной зависимости параметров ячейки от линейной (рис. 4). Для состава с малым содержанием железа ($x = 0.10$) ли-

нейная зависимость параметров ячейки сохраняется во всем диапазоне, однако в том же интервале $200\text{--}400^\circ\text{C}$ аномальное поведение демонстрирует коэффициент теплового расширения, т. е. фактически первая производная функций $a(T)$ и $c(T)$.

Это указывает на то, что структурная аномалия сохраняется, но становится много слабее при малом содержании железа, и свидетельствует о связи аномалии структуры с интеркалированным железом. Схожие аномалии температурных зависимостей параметров в виде локальных минимумов $a(T)$ и $c(T)$ наблюдались ранее вблизи точки КПЗ в Ag_xTiTe_2 [8]. Для составов с серебром структурная аномалия при КПЗ сопровождалась эндоэффектом при этой же температуре [9]. Для исследуемых составов с железом тепловой эффект присутствует при более высокой температуре 500°C , там же, где наблюдается скачкообразное изменение электропроводности (рис. 1), при 500°C не отмечено никакого изменения кристаллической структуры.

Можно предположить, что различие как температур структурной аномалии вблизи 300°C , так и физических свойств при 500°C для разных составов является следствием того обстоятельства, что поляронная зона в Fe_xTiSe_2 располагается ниже уровня Ферми на 0.3 eV [4] в отличие от системы Ag_xTiTe_2 , где она попадает непосредственно на уровень Ферми [3]. Тогда в случае Fe_xTiSe_2 увеличение степени локализации поляронов не должно сказываться на их кинетических свойствах, сохраняя состояния на уровне Ферми без изменений. Такие изменения должны возникать только тогда, когда потолок поляронной зоны достигает уровня Ферми вследствие термического размывания поляронной зоны. Таким образом, локализация поляронов, сопровождающаяся деформацией решетки, происходит при 300°C , а переход к металлической проводимости, связанный с выходом потолка поляронной зоны на уровень Ферми, наблюдается только при 500°C . Очевидно, что последнее связано с увеличением плотности состояний на уровне Ферми и, следовательно, ростом диэлектрической проницаемости. Вероятно, именно это состояние с повышенной диэлектрической проницаемостью и фиксируется закалкой.

Различие между системами Fe_xTiSe_2 и Ag_xTiTe_2 (две и одна аномалии соответственно) связано с положением поляронной зоны относительно уровня Ферми, т. е. с различием в энергии связи поляронной зоны: в Ag_xTiTe_2 зона расположена непосредственно на уровне Ферми, тогда как для Fe_xTiSe_2 прямыми спектральными исследованиями установлено, что поляронная зона залегает на 0.3 eV ниже уровня Ферми. Таким образом, в случае Ag_xTiTe_2 обе температуры — эффекта локализации поляронов и положения максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости — совпадают.

Авторы благодарят В.Г. Симкина за помощь в проведении нейтронного эксперимента.

Список литературы

- [1] A. Titov, S. Titova, M. Neumann, V. Pleschev, Yu. Yarmoshenko, L. Krasavin, A. Dolgoshein, A. Kuranov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **311**, 161 (1988).
- [2] A.S. Alexandrov, N. Mott. *Polarons and bipolarons*. World Scientific Publ., Singapore (1995). 164 p.
- [3] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. *ФТТ* **42**, 425 (2000).
- [4] X.Y. Cui, H. Negishi, S.G. Titova, K. Shimada, A. Ohnishi, M. Higashiguchi, Y. Miura, S. Hino, A.M. Jahir, A. Titov, H. Bidadi, S. Negishi, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Sasaki. *Phys. Rev. B* **73**, 085111 (1) (2006).
- [5] А.Н. Титов, В.В. Щенников, Л.С. Красавин, С.Г. Титова. *Изв. АН. Сер. физ.* **66**, 869 (2002).
- [6] Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouanjinou, M. Danot, J. Rouxel. *J. Solid State Chem.* **17**, 9 (1976).
- [7] А.М. Balagurov. *Neutron News* **16**, 8 (2005).
- [8] А.Н. Титов, С.Г. Титова. *ФТТ* **43**, 605 (2001).
- [9] A. Titov, S. Titova. *J. Alloys Comp.* **256**, 13 (1997).