

## Фазовые переходы в диселениде титана, интеркалированном кобальтоценом, при высоком давлении до 20 GPa

© А.Н. Титов, Н.А. Шайдарова, С.В. Овсянников, В.В. Щенников, Г.С. Кудрявцева\*, С.Ю. Кетков\*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

\* Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
Нижегород, Россия

E-mail: alexander.titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 28 августа 2007 г.)

Выполнены измерения барических зависимостей кинетических свойств  $\text{TiSe}_2$ , интеркалированного кобальтоценом (бис-циклопентадиенил–кобальт,  $\text{CoCp}_2$ ), и собственно кобальтоцена. Обнаружены аномалии барических зависимостей сопротивления и термоэдс (для интеркалированного материала), которые интерпретированы как структурные фазовые превращения под давлением. Основное влияние давления на состояние молекул кобальтоцена как в виде индивидуального соединения, так и в интеркалированном состоянии можно связать с подавлением внутримолекулярного движения в виде вращения циклопентадиенильных колец. Общий характер влияния давления на кинетические свойства  $(\text{CoCp}_2)_x\text{TiSe}_2$  хорошо согласуется с высказанным ранее предположением о ковалентном характере связи между органическими молекулами и решеткой-матрицей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-03-32900 и 07-08-00338) и программы Минобразования РФ „Развитие научного потенциала высшей школы“, РНП 2.1.1.6945.

PACS: 71.20.Tx, 73.61.Ph, 68.35.Rh

Кристаллическая структура слоистых дихалькогенидов титана представляет собой стопку двумерных структурных фрагментов, состоящих из моноатомной сетки титана, координированной с обеих сторон моноатомными слоями халькогена. Все атомные сетки упакованы в ГПУ-мотиве. Такая конструкция получила в литературе название „сэндвич“. Слабость связи между „сэндвичами“ позволяет внедрять в пространство между ними различные объекты, включая органические молекулы [1]. Это позволяет формировать наноразмерные слоистые структуры, в которых кристаллические слои чередуются со слоями органических молекул. Характер химической связи между слоями органики и „сэндвичами“ в настоящее время неясен. Анализ электрических и магнитных свойств систем  $(\text{MCp}_2)_x\text{TiSe}_2$ ,  $M = \text{Fe}, \text{Co}$  [2], привел к заключению, что эта связь имеет ковалентную природу. В этом случае принципиально важным является правильное положение слоев интеркалированных молекул и решетки-матрицы относительно друг друга, обеспечивающее перекрытие орбиталей молекул и атомов решетки, ответственных за формирование ковалентной связи. Воздействовать на взаимное расположение слоев можно внешним давлением, поскольку следует ожидать сильного различия по величине сжимаемости для слоя органических молекул и решетки-матрицы. Исследование барических зависимостей электрических свойств, определяющихся концентрацией и подвижностью носителей заряда, может внести ясность в вопрос о природе химической связи в такого рода объектах.

В настоящей работе изучены барические зависимости электронных кинетических свойств монокристал-

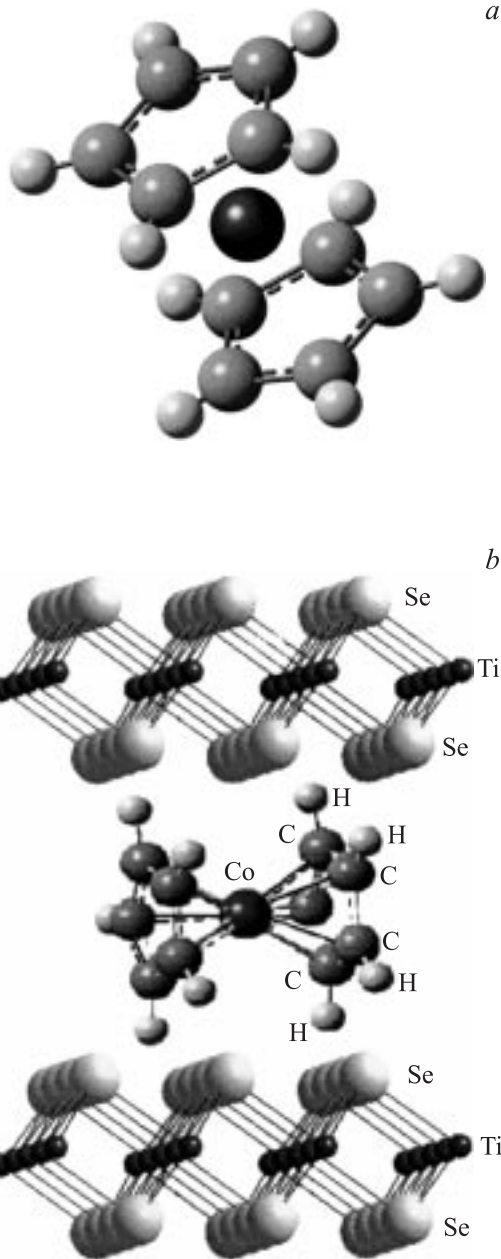
лов  $\text{TiSe}_2$ , интеркалированного кобальтоценом ( $\text{CoCp}_2$ ), в сравнении со свойствами собственно кобальтоцена. Структура кобальтоцена представляет собой два параллельных инвертированных пентагона с группами  $\text{SH}$  в вершинах и атом кобальта, находящийся в центре между ними. Ориентация молекулы в решетке, определенная из величины уширения межслоевого пространства решетки  $\text{TiSe}_2$  при внедрении кобальтоцена [2], схематически показана на рис. 1.

Измерения выполнены на монокристаллических образцах  $\text{TiSe}_2$ , интеркалированных кобальтоценом до состава  $(\text{CoCp}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ . Методика получения образцов и их аттестации подробно описана в [2].

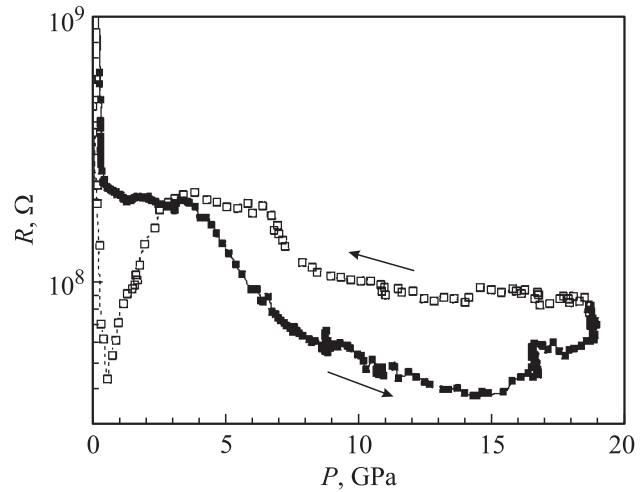
Измерения термоэдс  $S$  и электросопротивления  $R$  микрообразцов с характерным размером  $0.2 \times 0.2 \times 0.01\text{--}0.05\text{ mm}$  проводились с помощью камер из проводящих синтетических алмазов [3]. Давление  $P$  в сжимаемой прокладке из литографского камня определялось с помощью градуировочных зависимостей, построенных по регистрации фазовых превращений в реперных веществах  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{CdTe}$  и других, с погрешностью менее  $\sim 10\%$  [3]. Методика измерений  $S(P)$  и  $R(P)$  соответствовала описанной в [4]. Измерения проводились с помощью автоматизированной установки, позволяющей одновременно регистрировать значения давления, разности температур, сигнала от образца [5]. Одновременно с измерением термоэлектрических свойств регистрировалось сжатие образца  $\Delta x$  под давлением с помощью электронного и механического дилатометров.

На рис. 2 показана барическая зависимость сопротивления исходного кобальтоцена. Хорошо видны две

аномалии, связанные с изменением сопротивления: при давлении  $P = 1$  ГПа наблюдается резкое падение сопротивления примерно в 10 раз с последующей релаксацией к исходной величине и даже небольшим ростом в области давлений  $P > 15$  ГПа. Очевидно, что провал на сопротивлении при  $P = 1$  ГПа при уменьшении давления можно связать с фазовым переходом. В то же время природа возрастания сопротивления в области давлений  $P > 15$  ГПа неясна. Указанные особенности воспроизводились при двух циклах повышения и снижения давления. Естественно возникает вопрос о природе перехода при  $P = 1$  ГПа. Представляется, что влияние давления может иметь двойное воздействие



**Рис. 1.** Структура молекулы кобальтоцена (а) и схема его положения в решетке  $\text{TiSe}_2$  (b).

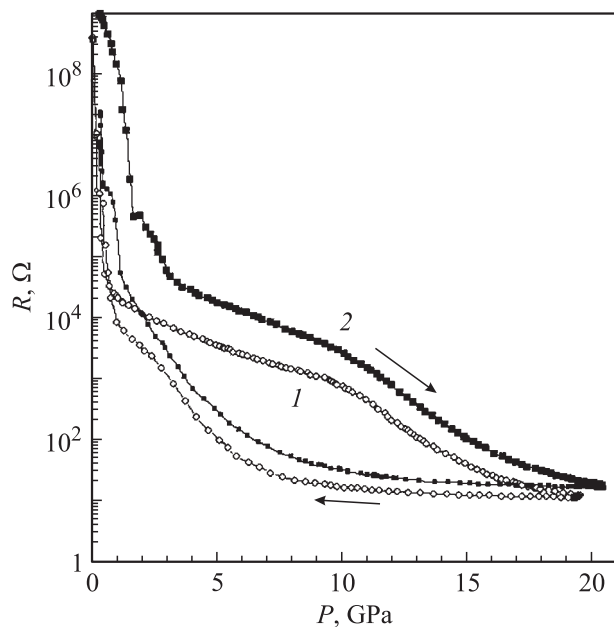


**Рис. 2.** Барическая зависимость электросопротивления  $\text{CoCr}_2$  при  $T = 293$  К при увеличении и уменьшении давления.

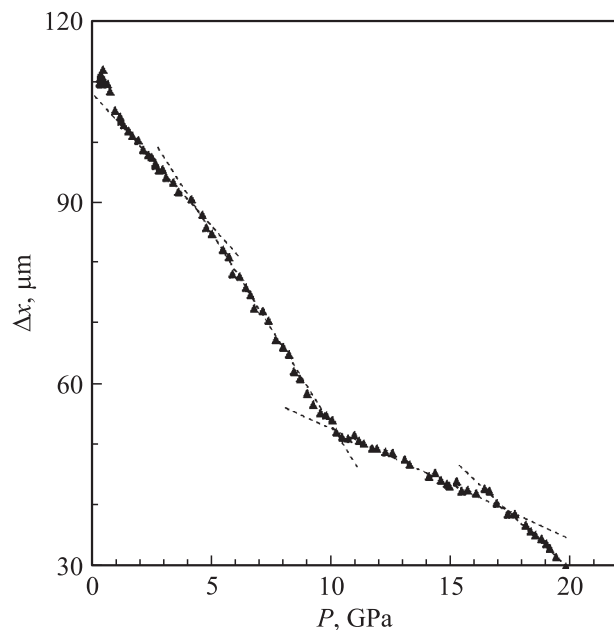
на металлоцены. Во-первых, оно способно привести к изменению внутримолекулярной структуры, например к „замораживанию“ вращения циклопентадиенильных колец. Во-вторых, внешнее давление способно вызвать изменение взаимной ориентации молекул с более плотной их упаковкой и изменением кристаллической структуры.

Поведение сопротивления вблизи аномалий позволяет предположить, что аномалия при  $P = 1$  ГПа связана с внутримолекулярной перестройкой. В пользу этого свидетельствует отсутствие аномалии на зависимости, полученной при приложении давления. Действительно, при увеличении давления „замораживание“ вращения циклопентадиенильных колец приводит к фиксации их случайного расположения, практически не оказывая влияния на степень перекрытия орбиталей отдельных молекул и, следовательно, на величину сопротивления на фоне общего снижения сопротивления вследствие уменьшения расстояния между молекулами. При снятии же давления вращение колец, появляющееся вблизи  $P = 1$  ГПа, обеспечивает дополнительный механизм переноса заряда, что и проявляется в виде острого минимума на барической зависимости сопротивления. Согласно имеющимся термодинамическим данным, переход с „замораживанием“ вращения циклопентадиенильных колец является фазовым переходом второго рода [6].

Что касается образцов  $\text{TiSe}_2$ , интеркалированных кобальтоценом, то, как видно из рис. 3, на барической зависимости сопротивления наблюдаются две аномалии: при давлении  $P \approx 1.5 \pm 0.5$  ГПа, когда происходит резкое снижение величины  $R$ , и в интервале давлений от  $\sim 10$  до  $\sim 15$  ГПа, где наблюдается значительное возрастание барического коэффициента  $R$ . Естественно связать эти аномалии с фазовыми превращениями, аналогичными тем, что происходят в исходном кобальтоцене. Действительно, аномалия  $R$  вблизи  $P = 1.5$  ГПа не сопровождается сколько-нибудь заметными изменениями сжимаемо-



**Рис. 3.** Барическая зависимость электросопротивления  $(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$  для двух последовательных циклов увеличения и уменьшения давления (показаны стрелками).



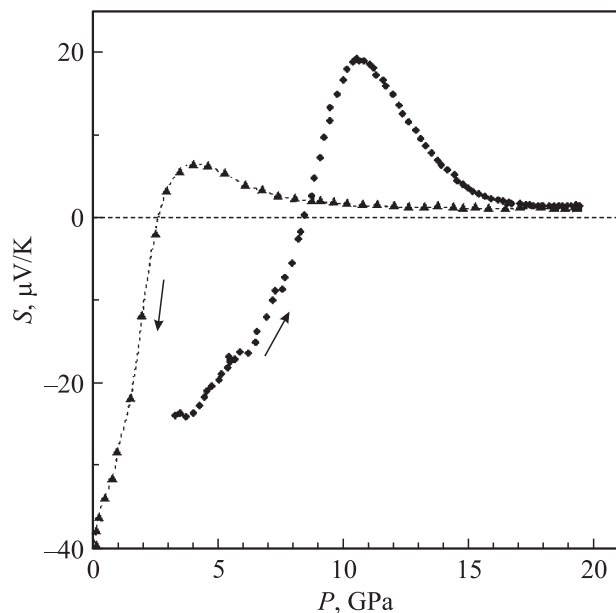
**Рис. 4.** Барическая зависимость геометрических размеров образца  $(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$  (соответствует циклу 2 на рис. 3) после вычета линейного вклада. Изломы соответствуют изменению сжимаемости и связаны с фазовыми переходами.

сти (рис. 4). Очевидно, что в случае „замораживания“ вращения циклопентаденильных колец эффект должен быть именно таков. В то же время на зависимости деформации образца  $\Delta x$  от давления (рис. 4) видны аномалии в области  $P \geq 10$  GPa. Ясно, что именно такое поведение следует ожидать в случае изменения

положения молекул кобальтоцена относительно решетки  $\text{TiSe}_2$ . Следовательно, аномалию сопротивления в области  $P = 5\text{--}15$  GPa следует связывать с изменением упаковки молекул  $\text{CoCr}_2$  вследствие уплотнения интеркалированного слоя.

Указанные особенности воспроизводились при двух циклах повышения давления. Низкие значения  $R$  и барического коэффициента  $dR/dP$  при значениях  $P$  выше  $\sim 15$  GPa (рис. 3) позволяют предположить металлический тип проводимости в этой области давлений. Барическая зависимость термоэдс  $S$ , показанная на рис. 5, подтверждает это предположение, поскольку в области  $P > 15$  GPa значения  $|S| \sim 1 \mu\text{V/K}$  такие же низкие, как у типичных металлов, и слабо зависят от давления. Поскольку исходный кобальтоцен оставался диэлектриком во всем диапазоне давлений, перенос заряда осуществляется по решетке  $\text{TiSe}_2$ , подобно тому как это наблюдалось в мисфитных соединениях  $(\text{PbS})_n\text{TiSe}_2$ , где структурный фрагмент  $\text{PbS}$  играл роль лишь резервуара носителей заряда и создавал рассеивающий потенциал для электронов проводимости, но, по-видимому, не участвовал в процессе переноса заряда [7].

В области  $P \approx 1.5 \pm 0.5$  GPa аномалия сопротивления сопровождается относительно резким ростом барического коэффициента  $|S|$  (рис. 5). Поскольку ближайшими соседями интеркалированных молекул являются атомы Se, можно ожидать формирования ковалентных связей за счет гибридизации состояний кобальтоцена и внешних  $\text{Se}4p$ -состояний. Как известно, при комнатной температуре носителями в  $\text{TiSe}_2$  являются как электроны  $\text{Ti}3d$ -зоны проводимости, так и дырки валентной  $\text{Se}4p$ -зоны [8]. Причем величина коэффициента Зеебека вдали от температуры перехода в состояние с волной зарядовой плотности близка к нулю, что



**Рис. 5.** Барическая зависимость коэффициента термоэдс для  $(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$  при увеличении и уменьшении давления.

указывает на практически равный вклад обоих типов носителей заряда [9]. То обстоятельство, что в термоэдс  $(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$  резко доминирует электронный вклад, можно объяснить только уничтожением дырочного вклада, поскольку в случае простого роста концентрации электронов коэффициент Зеебека уменьшался бы, как это наблюдается, например, при донорном легировании литием [10], а не возрастал до  $\sim +20 \mu\text{V}/\text{K}$ . Такое связывание дырок можно объяснить формированием ковалентных связей между  $\text{CoCr}_2$  и атомами Se. Разрыв же этих связей приводит к высвобождению дырок и постепенной компенсации электронного вклада.

Переход, происходящий в области 5–15 GPa, является структурным, на что указывает изменение сжимаемости в этом интервале давлений. Такая структурная перестройка может быть связана только с перестройкой подсистемы кобальтоцена, поскольку в  $\text{TiSe}_2$  в этой области давлений переходы отсутствуют [11]. Согласно расчетам [12], выполненным для кобальтоцена, интеркалированного в  $\text{SnS}_2$  (материал, изоструктурный  $\text{TiSe}_2$ ), взаимодействие молекул металлоценов с решеткой-матрицей приводит к наличию нескольких устойчивых положений, различающихся расстоянием между молекулами и их взаимной ориентацией. Согласно расчетам, разница энергии связи молекул с решеткой в этих устойчивых положениях невелика и составляет 0.01–0.03 eV. В то же время работа по сжатию решетки  $\text{TiSe}_2$  при 10 GPa, где собственно и начинается структурный переход, составляет  $\sim 0.2 \text{ eV}$  [13] без учета влияния интеркалированного кобальтоцена на сжимаемость решетки. Ясно, что вызванные таким давлением изменения размеров решетки  $\text{TiSe}_2$  могут привести к смене предпочтительной ориентации молекул относительно решетки-матрицы. При таком переходе не следует ожидать существенного изменения концентрации носителей заряда и сдвига уровня Ферми, поскольку перестройка электронной структуры, связанная с разрывом ковалентных связей  $\text{CoCr}_2$ – $\text{TiSe}_2$ , завершается при более низких внешних давлениях. Следовательно, влияние давления на проводимость и термоэдс в этом диапазоне следует связывать с изменением подвижности носителей заряда.

Таким образом, влияние внешнего давления на электрические свойства как  $\text{CoCr}_2$ , так и  $\text{TiSe}_2$ , им интеркалированного, объясняется в той же модели, что применялась для объяснения структурных и магнитных свойств этих соединений. Согласно этой модели, интеркалирование молекулами металлоценов приводит к формированию ковалентных связей между внедренными молекулами и решеткой-матрицей. Эффект аналогичен наблюдаемому в случае интеркалирования переходными и благородными металлами с той лишь разницей, что в случае металлов ковалентные связи образуются вследствие гибридизации валентных состояний примеси с  $\text{Ti}3d$ -состояниями, а в случае металлоценов гибридизуются  $\text{Se}4p$ -состояния.

## Список литературы

- [1] Intercalation chemistry / Eds M.S. Whittingham, A.J. Jacobson. Acad. Press, London (1982).
- [2] А.Н. Титов, О.Н. Суворова, С.Ю. Кетков, С.Г. Титова, А.И. Меренцов. ФТТ **48**, 1385 (2006).
- [3] S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov. Appl. Phys. Lett. **90**, 122 103 (2007).
- [4] S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov. J. Phys.: Cond. Matter **18**, L 551 (2006).
- [5] V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, A.V. Dereveskov, V.V. Shchennikov, jr. J. Phys. Chem. Sol. **67**, 2203 (2006).
- [6] И.Б. Рабинович, В.П. Нистратов, В.И. Тельной, М.С. Шейман. Термодинамика металлоорганических соединений. Изд-во Нижегород. ун-та, Н. Новгород (1996).
- [7] А.Н. Титов, В.В. Щенников, А.Е. Карькин, С.Г. Титова. ФТТ **42**, 422 (2000).
- [8] A. Zunger, A.J. Freeman. Phys. Rev. B **17**, 1839 (1978).
- [9] F.J. DiSalvo, D.E. Moncton, J.V. Waszczak. Phys. Rev. B **14**, 4321 (1976).
- [10] P.C. Klipstein, C.M. Pereira, R.H. Friend. Phil. Mag. B **56**, 531 (1987).
- [11] R.H. Friend, D. Jerome, W.Y. Liang, J.C. Mikkelsen, A.D. Yoffe. J. Phys. C **10**, L 705 (1977).
- [12] A. Ibarz, E. Ruiz, S. Alvarez. J. Chem. Soc. Dalton Trans. **9**, 1463 (2000).
- [13] С.Г. Титова, А.Н. Титов. ФТТ **49**, 60 (2007).