

Структура и свойства твердых растворов замещения $Ti_{1-x}Cr_xSe_2$

© А.Н. Титов^{**,*}, А.И. Меренцов^{*,**}, В.Н. Неверов^{**,*}

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

** Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: Alex_fisik@mail.ru

Alexander.Titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2005 г.)

Впервые осуществлено акцепторное легирование диселенида титана путем замещения Ti^{4+} решетки-матрицы на Cr^{3+} . Изучены структура и сопротивление полученных твердых растворов вблизи точки компенсации и ее влияние на устойчивость состояния с волной зарядовой плотности. Показано, что беспорядок в подрешетке примеси не приводит к андерсоновской локализации носителей заряда.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-03-96083-р2004урал_a).

PACS: 71.20.Ps, 71.55.Ht

Интеркаляция диселенида титана переходными металлами приводит к локализации носителей заряда [1], подавлению эффективного магнитного момента интеркалированного атома [2], сжатию решетки в направлении нормали к плоскости слоя [3]. Этот комплекс явлений был интерпретирован как результат захвата свободных электронов проводимости ковалентными центрами $Ti-M-Ti$ (M — интеркалант) формирующимися за счет гибридизации $Ti 3d_{z^2}$ -орбитали титана решетки-матрицы и орбиталей интеркаланта, обладающих аналогичной симметрией [4].

В пользу такой интерпретации свидетельствуют расчеты электронной структуры [5], подтвержденные в целом спектральными данными [6]. Согласно расчетам, образование ковалентных центров приводит к формированию примесной зоны, состояния в которой локализованы. Захват примесной зоной уровня Ферми приводит к наблюдаемой локализации носителей заряда. Однако расчеты электронной структуры выполнялись в предположении упорядочения в подрешетке интеркаланта. В то же время все экспериментальные работы [1–4,6] выполнены на образцах, закаленных от высокой температуры, препятствующей упорядочению интеркаланта. Очевидно, что такая обработка может способствовать андерсоновской локализации носителей заряда вследствие беспорядка в подрешетке интеркаланта и, следовательно, центров $Ti-M-Ti$.

Представляется, что вклад в локализацию носителей заряда, связанный с беспорядком в подрешетке интеркаланта, можно выделить, сравнивая интеркалантные соединения с твердыми растворами замещения по подрешетке титана. В этом случае атомы титана и замещающего металла будут лишены соседей, с которыми можно образовать ковалентный центр. При этом степень беспорядка может быть сохранена.

Настоящая работа посвящена попытке синтезировать твердые растворы замещения с общей формулой $Ti_{1-x}M_xSe_2$ ($M = Cr, Fe, Co$), а также исследованию их структуры и электропроводности с целью установить

роль положения атомов посторонних металлов в кристаллической решетке $TiSe_2$ и степени их беспорядка на спектр носителей заряда.

Образцы $Ti_{1-x}M_xSe_2$ ($M = Cr, Fe, Co$) получали обычным ампульным синтезом из элементов: Ti , очищенный йодидной дистилляцией, чистотой 99.99% (Aldrich 30.581-2); Se марки ОСЧ 19–5 чистотой 99.999%; электролитические Co и Cr чистотой 99.95%; карбонильное железо, восстановленное в водороде, чистотой 99.999%. Спекание и гомогенизацию проводили при температуре $900^\circ C$ в вакуумированных до 10^{-5} Torr кварцевых ампулах с промежуточным перетиранием и прессованием материала. Фазовый анализ показал, что в случае $M = Fe$ и Co результирующий материал был гомогенен и состоял из $TiSe_2$, интеркалированного соответствующим металлом. Рентгенограммы и рассчитанные по ним параметры решетки совпадали с полученными ранее для соответствующих интеркалантных соединений [3]. Следов фаз замещения обнаружено не было. Рентгенограммы образцов с $M = Cr$ в области $x = 0-0.25$ индуцируются в тригональной сингонии, пространственная группа $P3m1$. Концентрационная зависимость параметров решетки приведена на рис. 1. Видно, что вплоть до $x = 0.25$ параметры практически полностью совпадают с параметрами $TiSe_2$. Вероятно, это связано с близостью радиусов атомов Ti и Cr . Такое поведение резко контрастирует с наблюдавшимся при интеркаляции сжатием решетки в направлении оси c и растяжением в направлении оси a . Резкое увеличение параметра a_0 и уменьшение c_0 при $x = 0.25$ можно связать с началом интеркаляции Cr в межслоевое пространство. Следовательно, для решения поставленной задачи сравнения интеркалированных соединений и соединений замещения интерес представляют составы $Ti_{1-x}Cr_xSe_2$ с $x < 0.25$. Зависимость параметров решетки от концентрации для $x > 0.25$ имеет сложный характер. Соединения состава $Cr_{0.5}Ti_{0.5}Se_2$ и $Cr_{0.75}Ti_{0.25}Se_2$ кристаллизуются в моноклинной сингонии со сверхструктурой $a_0 \times a_0\sqrt{3} \times 2c_0$. Постоян-

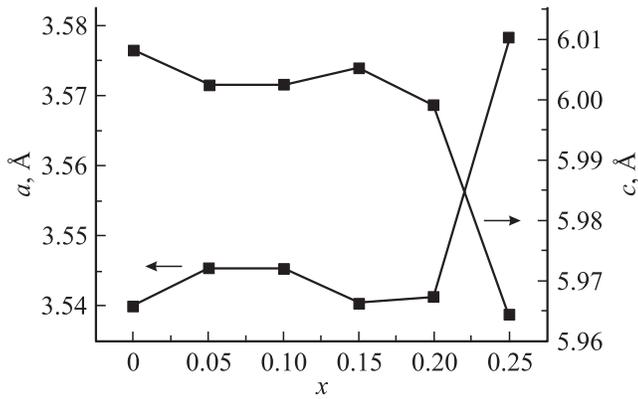


Рис. 1. Зависимость параметров гексагональной структуры $TiSe_2$ от концентрации замещающего хрома.

ные решетки соединений $a_0 = 3.5593 \text{ \AA}$, $c_0 = 6.10885 \text{ \AA}$ и $a_0 = 3.3920 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.9920 \text{ \AA}$ соответственно.

Измерения сопротивления твердых растворов $Ti_{1-x}Cr_xSe_2$ с $x < 0.25$ выполнялись на монокристаллических образцах. Монокристаллы были выращены методом газотранспортных реакций с избытком Se. Перенос шел на холодный конец, характерный размер кристаллов составлял $2 \times 3 \times 0.05 \text{ mm}$. Химический состав кристаллов определялся микронзондовым анализом на микроскопе JEOL-733 с ошибкой $\pm 1\% \text{ mol}$. Как оказалось, состав кристаллов существенно отличался от состава исходной навески. Выращенные кристаллы имели следующие составы: $TiSe_2$, $Ti_{1.006}Cr_{0.003}Se_2$, $Ti_{0.96}Cr_{0.03}Se_2$, $Ti_{0.95}Cr_{0.044}Se_2$, $Ti_{0.94}Cr_{0.08}Se_2$, $Ti_{0.86}Cr_{0.11}Se_2$, $Ti_{0.9}Cr_{0.1}Se_2$, $Ti_{0.87}Cr_{0.2}Se_2$, $Cr_{0.88}Ti_{0.26}Se_2$. Видно, что в некоторых случаях сумма стехиометрических коэффициентов при Ti и Cr превышает единицу. В принципе это может указывать на сосуществование замещения и интеркаляции. Однако постоянство параметров решетки заставляет отвергнуть интеркаляцию, по крайней мере в заметных масштабах.

Измерения сопротивления перечисленных кристаллов были выполнены на переменном токе четырехзондовым методом в интервале температур 4.2–300 К. Результаты, полученные при измерении сопротивления вдоль базисной плоскости монокристаллов, представлены на рис. 2.

Сопротивление $TiSe_2$ имеет характерную резистивную аномалию ниже 202 К, связанную с переходом в состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП) [7], что позволяет тестировать методику измерений, в частности качество контактов. Действительно, данные для этого материала полностью совпадают с данными [8], подтверждающая тем самым надежность результатов для остальных материалов.

Как видно из рис. 2, при минимальном содержании хрома ($x = 0.003$) сохраняется резистивная аномалия, что указывает на сохранение перехода в состояние с ВЗП. Более высокий уровень замещения ($x = 0.03$) приводит к подавлению этого перехода. Критический уровень легирования, соответствующий подавлению пе-

рехода при замещении титана хромом, существенно ниже полученного при замещении титана ванадием [8] ($x_c = 0.1$) и танталов [9] ($x_c = 0.07$). Возможно, это связано с присутствием сверхстехиометрического титана, концентрация которого в образцах не поддается контролю и определяется деталями методики синтеза материала. В пользу этого говорит и сильное отличие пороговой концентрации в случае замещения титана ниобием [9] ($x_c = 0.2$). Не видно никаких физических причин для того, чтобы в случае замещения ниобием x_c мог оказаться втрое выше, чем в случае тантала. С другой стороны, все литературные данные относятся к замещению титана металлами с большей, чем у титана, валентностью и, следовательно, с легированием донорной примесью. Хром же при интеркалировании обнаруживает состояние Cr^{3+} [2]. Поскольку это состояние наиболее устойчиво, можно предположить, что оно будет реализовываться и в случае замещения. Тогда замещение хромом эквивалентно легированию акцепторной примесью. Следует подчеркнуть, что до сих пор не удавалось добиться акцепторного легирования слоистых дихалькогенидов переходных металлов. При интеркалировании такая реакция невозможна вследствие отрицательно заряженного ближайшего окружения примеси [10]. Как показывают наши данные, замещение титана большинством металлов с характерной валентностью 2 и 3 невозможно. Вероятно, причиной тому является большая разница в свободной энергии образования дихалькогенидов титана и замещающего металла. В случае же замещения хромом эта разница не столь велика [11]. Таким образом, замещение хромом является единственной известной в настоящее время возможностью акцепторного легирования дихалькогенидов титана. Остается неясным, является ли повышенная эффективность подавления состояния в ВЗП при замещении титана хромом результатом акцепторного легирования или же следствием других причин, например разброса в содержании сверхстехиометрического титана.

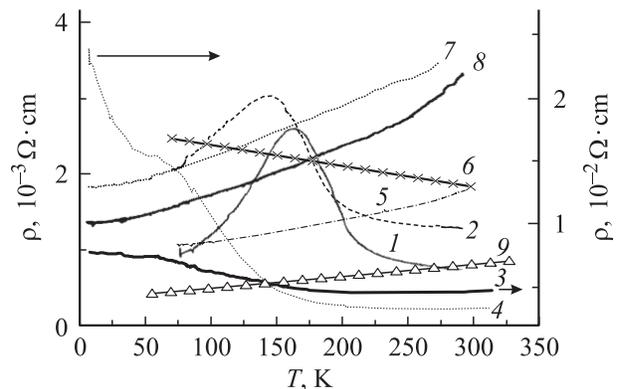


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления монокристаллов в направлении, параллельном базисной плоскости. Цифрами на графике обозначены зависимости для следующих составов: 1 — $TiSe_2$, 2 — $Cr_{0.003}Ti_{1.006}Se_2$, 3 — $Cr_{0.03}Ti_{0.96}Se_2$, 4 — $Cr_{0.044}Ti_{0.95}Se_2$, 5 — $Cr_{0.08}Ti_{0.94}Se_2$, 6 — $Cr_{0.1}Ti_{0.9}Se_2$, 7 — $Cr_{0.11}Ti_{0.86}Se_2$, 8 — $Cr_{0.2}Ti_{0.87}Se_2$, 9 — $Cr_{0.88}Ti_{0.26}Se_2$.

Температурная зависимость сопротивления для $x = 0.1$ имеет активационный характер и демонстрирует линейное увеличение величины при охлаждении. Такая же зависимость наблюдается в низкотемпературной области для состава с $x = 0.044$ и 0.03 (рис. 2). Очевидно, что в случае обычной трехмерной проводимости рост сопротивления при охлаждении должен иметь экспоненциальную форму. Линейный вид сопротивления может быть получен в случае двумерной проводимости [12]. Как известно, проводимость в случае активационной природы определяется концентрацией носителей заряда, которая в свою очередь описывается фермиевским интегралом

$$n = \int N(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1)$$

где n — концентрация носителей, $N(\varepsilon)$ — плотность электронных состояний, $f(\varepsilon)$ — функция распределения Ферми–Дирака. В двумерном случае плотность состояний на уровне Ферми не зависит от энергии, поэтому интеграл Ферми берется аналитически, приводя к следующему виду проводимости σ :

$$\sigma \sim AT \ln(1 + e^{-\frac{E_a}{kT}}), \quad (2)$$

где A — константа, зависящая от эффективной массы носителей и геометрии образца; T — температура; E_a — энергия активации проводимости, k — постоянная Больцмана.

Сопротивление образцов с более высоким уровнем легирования демонстрирует металлическую зависимость сопротивления при нагревании. Вероятно, это является следствием роста концентрации дырок. Общая концентрационная зависимость сопротивления при температуре 77 К $\rho(x)$ показана на рис. 3 вместе с концентрационной зависимостью энергии активации, определенной оптимизацией экспериментальных зависимостей по формуле (2). Хорошо видно, что сопротивление при 77 К проходит через максимум для состава с $x = 0.044$. Поскольку рост концентрации хрома должен приводить

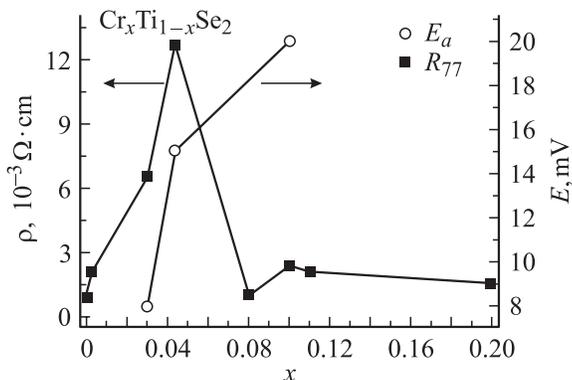


Рис. 3. Общая концентрационная зависимость сопротивления при температуре 77 К $\rho(x)$ вместе с концентрационной зависимостью энергии активации.

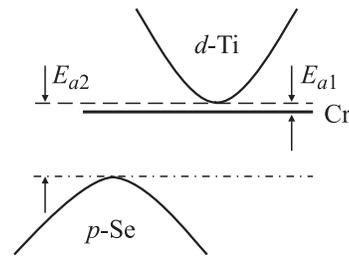


Рис. 4. Зонная схема, объясняющая наблюдаемую концентрационную зависимость сопротивления.

к монотонному росту концентрации дырок, наличие максимума сопротивления можно связать только с компенсацией собственных электронов зоны проводимости TiSe_2 . Зонная структура этого материала интенсивно исследовалась в течение последних 30 лет. В результате был сделан вывод о том, что TiSe_2 является собственным полупроводником [13], склонным, однако, к загрязнению избыточным титаном [14]. Последний и может являться источником электронов, компенсирующихся при замещении хромом. Наличие на зависимости $\rho(x)$ только одного максимума наводит на мысль о постоянстве (или близости) концентрации сверхстехиометрического титана во всех исследованных образцах. Учитывая, что интеркалированный титан находится в состоянии Ti^{4+} и, следовательно, вносит четыре электрона в зону проводимости, а замещение Ti^{4+} решетки-матрицы на Cr^{3+} приводит к появлению одной дырки, можно оценить концентрацию избыточного титана как $1.1\% \text{ mol}$, что дает уточненную формулу для состава образцов $\text{Ti}_{1.01-x}\text{Cr}_x\text{Se}_2$.

Зонная схема, объясняющая наблюдаемую концентрационную зависимость сопротивления, показана на рис. 4. Замещение титана хромом приводит к формированию примесного уровня в щели между валентной зоной, образованной в основном p -орбиталями Si , и дном зоны проводимости, образованном $\text{Ti } 3d_{z^2}$ -орбиталями. При $x < 0.1$ происходит захват электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень. При больших концентрациях хрома происходит истощение зоны проводимости и начинается проводимость по валентной зоне, т.е. электроны из валентной зоны захватываются акцепторным уровнем и проводить начинают дырки, образовавшиеся в валентной зоне. Это приводит к металлизации материала при $x \geq 0.11$. Энергия активации при $x < 0.044$ связана с возбуждением электронов с акцепторного уровня в зону проводимости. При $x > 0.1$ она связана с возбуждением электронов из валентной зоны на акцепторный уровень. Увеличение энергии активации с ростом x заставляет расположить акцепторный уровень ближе ко дну зоны проводимости, а не к потолку валентной зоны. Величины энергии активации при обоих режимах хорошо согласуются в экспериментально определенной ширине щели между валентной зоной и зоной проводимости TiSe_2 [13]: сумма энергий активации при $x = 0.03$ и 0.1 должна быть близка в общей

ширине щели. Действительно, сумма энергий активации составляет $8 + 20 = 28$ meV, тогда как ширина щели, определенная при комнатной температуре [13], составляет ~ 40 meV. Разница между этими величинами может быть связана как с точностью определения щели при столь высокой температуре, так и с конечной шириной примесного уровня, а также с влиянием замещения на ширину щели.

Следует отметить, что при составе $x = 0.044$, соответствующем компенсации собственных электронов примесными дырками, не наблюдается переход в состояние с ВЗП. Этот переход в $TiSe_2$ изучается уже около 30 лет, но до сих пор отсутствует ясное понимание его природы. Изначально он трактовался как пайерлсовский [8]. Однако концентрация собственных носителей заряда слишком мала для наблюдаемого расщепления зон, более того, эффект усиливается с ее уменьшением при приближении к стехиометрии. Позднее был предложен механизм электрон-дырочного спаривания с образованием состояния экситонного изолятора [15]. Эта модель требует равенства или близости концентраций электронов и дырок. Поэтому разрушение ВЗП при легировании донорной примесью естественно объяснялось как результат нарушения электрон-дырочного баланса. Однако, как видно из приведенных данных, акцепторное легирование приводит точно к таким же результатам даже в точке полной компенсации. Кроме того, в области слабого легирования, при $x = 0.003$, где сохраняется переход в состояние с ВЗП, температура перехода уменьшется по сравнению с исходным $TiSe_2$ (рис. 2), точно так же как и в случае легирования донорной примесью [7,8]. Это может указывать на то, что электрон-дырочный баланс не является критически важным параметром, определяющим устойчивость состояния в ВЗП. Ранее наблюдалось сохранение состояния в ВЗП при интеркаливании $TiSe_2$ серебром [16]. Это связывалось с захватом электронов, вносимых при интеркаляции ковалентными центрами $Ti-Ag-Ti$, так что легирование не нарушало электрон-дырочный баланс свободных носителей заряда, и с отсутствием искажений решетки. Однако в случае $Ti_{1-x}Cr_xSe_2$ видно, что выполнение этих условий не гарантирует сохранения ВЗП. Единственным различием между системами Ag_xTiSe_2 и $Ti_{1-x}Cr_xSe_2$ является то обстоятельство, что в первом материале наблюдается упорядочение серебра в сверхструктуре, совпадающей со сверхструктурой, образующейся при формировании ВЗП, тогда как упорядочение в подрешетке хрома в $Ti_{1-x}Cr_xSe_2$ полностью отсутствует. Вероятно, именно порядок или беспорядок в подрешетке примеси может отвечать за устойчивость состояния с ВЗП. Следует отметить, что такие же сверхструктуры наблюдались и в материалах, получающихся при интеркаливании $TiSe_2$ переходными металлами Fe, Co, No [17], однако данные об электрических свойствах этих фаз, позволяющие установить возможность существования в них состояния с ВЗП, до сих пор отсутствуют.

Итак, температурная зависимость сопротивления $Ti_{1-x}Cr_xSe_2$ полностью описывается в рамках предпо-

ложений о полупроводниковой природе локализации носителей заряда и демонстрирует отсутствие признаков андерсоновской локализации, несмотря на разупорядоченность в подрешетке примеси в рассмотренном интервале концентраций. Следует отметить, что в рассмотренном случае возмущающее воздействие примеси является более сильным, чем при интеркаляции, поскольку примесь вносится непосредственно в структурный фрагмент материала, ответственный за перенос заряда [18]. При интеркаляции же примесь попадает в пространство между этими фрагментами и ее влияние при прочих равных условиях должно быть существенно меньше. Поскольку даже в этом более жестком случае андерсоновской локализации не наблюдается, представляется, что и в случае интеркаляции ее роль не может быть сколько-нибудь существенной. Это позволяет использовать результаты, полученные при зонных расчетах, использующих регулярные структурные модели, для интерпретации свойств материала даже в случае отсутствия предлагаемого порядка в подрешетке интеркаланта.

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 (1998).
- [2] V.G. Pleschov, N.V. Baranov, A.N. Titov, K. Inoue, M.I. Bartashevich, T. Goto. *J. Alloys Comp.* **320**, 1, 13 (2001).
- [3] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. *ФТТ* **42**, 9, 1567 (2000).
- [4] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин. *ФТТ* **42**, 11, 2029 (2000).
- [5] A.V. Postnikov, M. Neumann, St. Plogmann, Yu.M. Yarmoshenko, A. N. Titov, A.V. Kuranov. *Comput. Mater. Sci.* **17**, 2-4, 450 (2000).
- [6] A.N. Titov, A.V. Kuranov, V.G. Pleschev, Yu.M. Yarmoshenko, M.V. Yablonskikh, A.V. Postnikov, S. Plogmann, M. Neumann, A.V. Ezhov, E.Z. Kurmaev. *Phys. Rev. B* **63**, 035 106 (2001).
- [7] F.J. Di Salvo, D.E. Moncton, J.V. Waszczak. *Phys. Rev. B* **14**, 10, 4321 (1976).
- [8] H.-P. Vaterlaus. *Helvetica Physica Acta* **57**, 336 (1984).
- [9] F.J. Di Salvo, J.V. Waszczak. *Phys. Rev. B* **17**, 14, 3801 (1978).
- [10] *Intercalation Chemistry* / Eds M.S. Wittingham, A.J. Jacobsen. Acad. Press, London (1982).
- [11] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах. Т. II, IV. Наука, М. (1982).
- [12] А.Я. Шик, Л.Г. Бакуева, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков. *Физика низкоразмерных систем*. Наука, СПб. (2001).
- [13] Th. Pillo, J. Hayoz, H. Berger, F. Le'vy, L. Schlapbach, P. Aebi. *Phys. Rev. B* **61**, 23, 16 213 (2000).
- [14] P.C. Klipstein, R.H. Friend. *J. Phys. C* **17**, 15, 2713 (1984).
- [15] J.A. Wilson. *Phys. Stat. Sol. (b)* **86**, 6, 11 (1978).
- [16] Л.С. Красавин, А.Н. Титов, В.М. Антропов. *ФТТ* **40**, 12, 2165 (1998).
- [17] Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouanjiou, M. Danot, J. Rouxel. *J. Solid State Chem.* **18**, 1, 9 (1976).
- [18] А.Н. Титов, В.В. Щенников, А.Е. Карькин, С.Г. Титов. *ФТТ* **42**, 3, 422 (2000).