

Структурные фазовые превращения и физические свойства интеркалированных соединений в системе $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$

© В.Г. Плещев*, Н.В. Баранов**, И.А. Мартянова*

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

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

E-mail: valery.pleschov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 11 января 2006 г.)

Проведено систематическое исследование атомной структуры, магнитных и электрических свойств в системе интеркалированных фаз $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ – $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$ при постепенном замещении селена теллуром. Обнаружено, что при таком замещении происходит изменение кристаллической структуры от моноклинной для исходных соединений к гексагональной для соединений, содержащих атомы халькогена разного сорта, которое сопровождается разупорядочением атомов хрома в ван-дер-ваальсовых щелях. Электросопротивление и магнитные характеристики испытывают немонокотное изменение при замещении селена теллуром, что связывается с изменением степени атомного разупорядочения при переходе от $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ к $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-32772) и программы Минобрнауки РНП.2.1.1.6945.

PACS: 61.66.Fn, 72.15.-v, 75.50.Lk

1. Введение

Интеркалированные соединения на основе дихалькогенидов титана являются перспективными материалами, так как представляют собой естественные аналоги многослойных структур, получаемых последовательным напылением различных материалов. Так же как и в многослойных структурах Fe–Cr, в дихалькогенидах титана, интеркалированных $3d$ -переходными металлами (Fe, Cr, Mn), обнаружен эффект отрицательного магнитосопротивления, достигающего 40% при приложении магнитного поля [1,2]. Кроме того, некоторые из таких материалов могут быть использованы в качестве составляющих ионселективных элементов [3]. Как показано в проведенных ранее исследованиях, в соединениях $M_x\text{TiX}_2$ (где $M = \text{Cr, Fe, Co, Mn, Ni}$; $X = \text{S, Se, Te}$) в зависимости от сорта внедренных атомов M и их концентрации существенно изменяются физические свойства интеркалированных материалов [4–8]. При малых концентрациях M преобладает состояние спинового стекла, при более значительных концентрациях возможно возникновение магнитоупорядоченных состояний [4,9], в том числе и с высокой коэрцитивной силой до 25 kOe, как в Fe_xTiS_2 [10]. Разнообразие магнитных состояний и фазовых превращений является, по-видимому, следствием конкуренции обменных взаимодействий разного типа.

Однако физические свойства интеркалированных соединений зависят не только от типа внедренных атомов, но и от особенностей самих матриц TiX_2 , используемых в качестве исходных материалов, как это можно видеть на примере систем Co_xTiX_2 и Cr_xTiX_2 , где $X = \text{Se, Te}$ [7,11,12]. Эти особенности заключаются в различиях характера химической связи, ширины ван-дер-

ваальсовой щели [13] и, как следствие, в разной степени двумерности кристаллической структуры TiSe_2 и TiTe_2 .

В исследованной ранее системе Cr_xTiSe_2 спинстекольное состояние, наблюдавшееся до $x = 0.33$, при увеличении содержания хрома до $x = 0.5$ сменяется антиферромагнитным состоянием, обнаруживающим метамагнитный (spin-flip) переход, индуцированный внешним магнитным полем [7]. Наличие такого перехода и низкое значение критического поля ($H \approx 1\text{ Т}$) были связаны с сосуществованием ферромагнитного внутрислоевого обменного взаимодействия между атомами хрома и антиферромагнитного межслоевого взаимодействия. Оценка коэффициентов молекулярного поля, характеризующих внутрислоевое ($w_1 > 0$) и межслоевое ($w_2 < 0$) взаимодействие, показала, что по абсолютной величине $|w_1| \gg |w_2|$. Существование подобной магнитной структуры в $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ недавно было подтверждено нейтронографическими методами [14]. В соединениях Cr_xTiTe_2 при значениях $x < 0.25$ также выявлено спинстекольное состояние, характеризующееся частотной зависимостью магнитной восприимчивости. При увеличении содержания хрома до $x = 0.33$ и 0.5 происходит возрастание роли ферромагнитных взаимодействий, и в соединении $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$ устанавливается ферромагнитное состояние с температурой Кюри $T_c = 78\text{ К}$ [12]. Однако данные магнитных и нейтронографических исследований позволили предположить наличие в нем наряду с ферромагнитной фазой и областей в состоянии спинового стекла, поскольку локализованный магнитный момент, определенный по интенсивности магнитных рефлексов, имеет значительно меньшую величину ($0.9\mu_B$) по сравнению с чисто спиновым значением для Cr^{3+} ($3\mu_B$). Природа качественных различий в свойствах этих соединений,

имеющих одинаковое кристаллическое строение, требует дополнительных исследований. С целью изучения эволюции атомной структуры и физических свойств при переходе от $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ к $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$ проведено исследование соединений в такой квазибинарной системе при постепенном замещении атомов халькогена.

2. Эксперимент

Поликристаллические образцы $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 1$) были получены методом твердофазного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах в несколько этапов. На первом этапе производился синтез TiSe_2 и TiTe_2 , используемых в качестве матриц для последующего интеркалирования. На втором этапе были получены соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$ путем смешивания полученных матриц с необходимым количеством хрома. На заключительном этапе интеркалированные соединения также смешивались в необходимых пропорциях между собой для получения образцов разного состава. Для приготовления образцов использовались элементы с чистотой: титан — 99.99, селен — марки осч, теллур — очищенный дистилляционной перегонкой; электролитический хром — 99.95.

На каждом этапе после первичного синтеза производились перетирание и прессование полученных препаратов и повторный гомогенизационный отжиг с последующим контролем фазового состава. Синтез и последующие отжиги производились при температуре 850°C в течение не менее 150 часов.

Рентгенографическая аттестация была выполнена на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в излучении $\text{Cu-K}\alpha$ с графитовым монохроматором в режиме поточечного сканирования. Обработка полученных дифрактограмм с целью установления кристаллической структуры и определения структурных характеристик производилась с использованием метода полнопрофильного анализа Ритвельда [15]. Фактор расходимости модельных дифрактограмм с экспериментальными не превышал 6%. Погрешность определения параметров элементарной ячейки составляла 0.0003 nm для параметра a_0 и 0.0006 nm для параметра c_0 . Электрические и магнитные свойства изучались в области температур $80\text{--}300 \text{ K}$. Электропроводность определялась стандартным четырехзондовым методом на спеченных образцах цилиндрической формы. Магнитная восприимчивость (χ) для всех исследуемых образцов была измерена в диапазоне температур $2\text{--}300 \text{ K}$ на СКВИД-магнитометре в Центре магнитометрии Института физики металлов УрО РАН.

3. Результаты и их обсуждение

Кристаллическая структура исходных соединений ($\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{TiTe}_2$) исследуемой квазибинарной системы характеризуется упорядоченным расположением

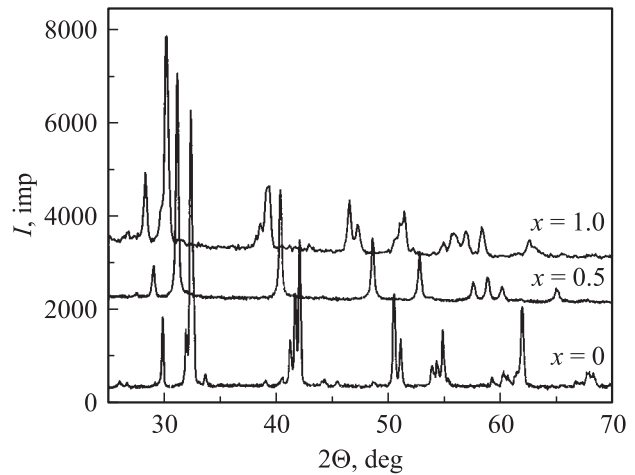


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ с различной структурой.

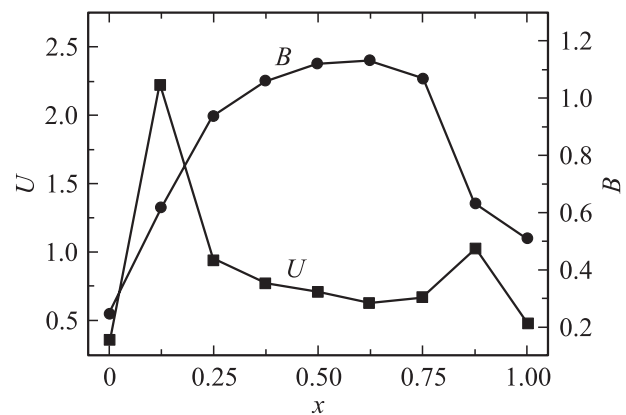


Рис. 2. Зависимости профильного параметра микронапряжений (U) и теплового параметра (B) от состава $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$.

внедренных атомов хрома в ван-дер-ваальсовых щелях, занимающих половину возможных позиций. В результате такого упорядочения гексагональная структура матриц TiSe_2 и TiTe_2 с параметрами a_0 и c_0 ($SG P-3m1$) превращается в моноклинную с параметрами $a = a_0$, $b = a_0\sqrt{3}$, $c = 2c_0$, $\gamma = 89.8^\circ$ ($SG 12/m$). Это связано с тем, что атомы хрома при данной концентрации занимают половину из возможных позиций и располагаются в виде цепочек в ван-дер-ваальсовых щелях, причем эти цепочки в соседних слоях оказываются смещенными друг относительно друга, что приводит к удвоению параметра c . Приведенные на рис. 1 дифрактограммы исходных интеркалированных соединений показывают расщепление основных рефлексов, характерное для моноклинной структуры.

При небольшом замещении атомов халькогена как с одной, так и с другой стороны моноклинный характер структуры смешанных фаз сохраняется, но, как показано на рис. 2, происходит резкое увеличение профильно-

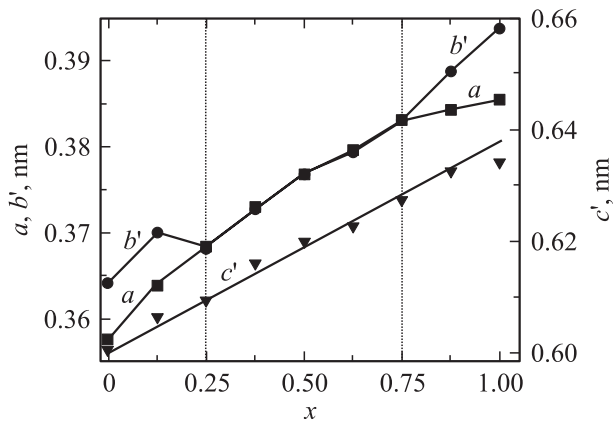


Рис. 3. Зависимости параметров элементарной ячейки в системе $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ от состава (для удобства приведены значения $b' = b/\sqrt{3}$ и $c' = c/2$).

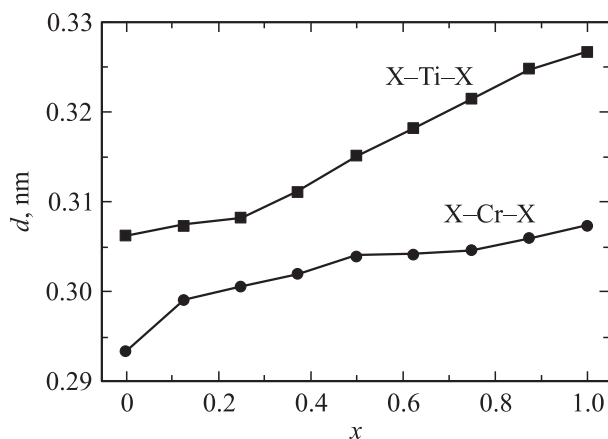


Рис. 4. Зависимости ширины слоя $X\text{-Ti-X}$ и ширины ван-дер-ваальсовой щели ($X\text{-Cr-X}$) от состава $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$.

го параметра микронапряжений и теплового фактора, отражающего величину среднеквадратичных смещений атомов. Возникающие искажения в дальнейшем приводят к перестройке кристаллической структуры из моноклинной в гексагональную, характерную для исходных матриц TiX_2 , что свидетельствует об отсутствии упорядочения атомов хрома. Для иллюстрации структурных различий на рис. 1 приведена также дифрактограмма соединения с эквиаомным содержанием селена и теллура ($\text{Cr}_{0.5}\text{TiSeTe}$), имеющего такую структуру. На рис. 3 приведены зависимости параметров элементарной ячейки от состава образцов $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$, охватывающие области моноклинной ($0 \leq x < 0.25$ и $0.75 < x \leq 1.0$) и гексагональной структур ($0.25 \leq x \leq 0.75$). В результате обработки рентгеновских данных было также установлено, что возрастание параметра c в большей степени обусловлено увеличением размеров слоя $X\text{-Ti-X}$, нежели увеличением ширины ван-дер-ваальсовой щели (рис. 4), что вероятно, связано с большей протяженностью $4p$ -орбиталей теллура. Изменение соотношения

между размерами $X\text{-Ti-X}$ и $X\text{-Cr-X}$ и наличие атомов халькогена разного сорта может приводить к искажению октаэдрического окружения как титана, так и хрома, следствием чего будет являться изменение энергии $3d$ -орбиталей и степени их гибридизации.

Обнаруженные структурные изменения определяют и характер изменения магнитных и электрических свойств данных фаз. Поскольку измерения электросопротивления производились на поликристаллических прессованных образцах, было выполнено три серии независимых экспериментов на вновь приготовленных образцах. Все эти образцы были подвергнуты прессованию и последующему спеканию. На рис. 5 приведена концентрационная зависимость электросопротивления различных образцов системы $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$. Несмотря на идентичные условия приготовления, наблюдается количественное различие этих данных, что может быть связано с различием в плотности образцов вследствие различающегося размера частиц и различного распределения давления по длине образца при прессовании. Анализ полученных концентрационных зависимостей $\rho(x)$ ясно показывает, что при замещении одного сорта халькогена другим с той и другой стороны величина электросопротивления резко возрастает, что, очевидно, связано с отмеченными выше структурными искажениями статического и динамического характера и усилением процессов рассеяния носителей заряда. Зависимость $\rho(x)$ качественно повторяет зависимость среднеквадратичных смещений атомов $B(x)$ (рис. 2), а общий характер изменения электросопротивления подобен зависимости, типичной для образования неупорядоченного твердого раствора, для которого $\rho \sim x(1-x)$.

Несмотря на различия в величине электросопротивления для разных серий образцов одинакового состава, зависимости $\rho(T)$ образцов $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ имеют одинаковый характер; их вид для одной из серий использованных образцов приведен также на рис. 5.

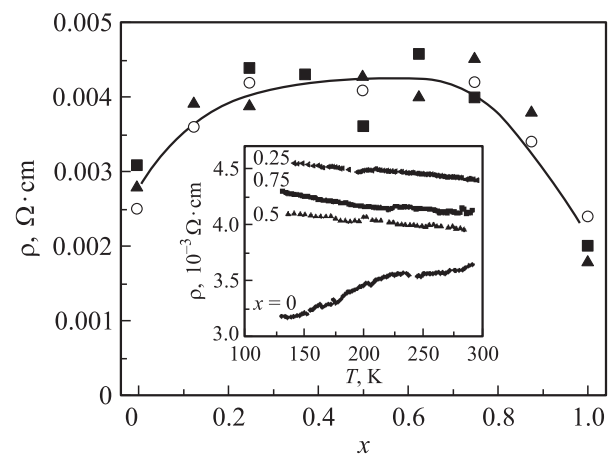


Рис. 5. Концентрационные зависимости электросопротивления образцов системы $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ при $T = 290$ К (на вставке показан характерный вид температурных зависимостей для образцов разного состава).

Электропроводность соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ в целом имеет металлический тип проводимости, увеличиваясь с повышением температуры. Однако на зависимости $\rho(T)$ обнаруживается изменение наклона, проявляющееся для различных серий образцов этого состава в области температур 220–240 К. Известно [16], что в соединении TiSe_2 , являющемся матрицей для интеркалирования, при температурах ниже 200 К возникают регулярные смещения атомов, вызывающие появление волны зарядовой плотности (ВЗП) и приводящие к аномалиям кинетических свойств вблизи температуры ее возникновения. При внедрении малого количества атомов интеркалянта образование такого состояния подавляется, а при увеличении содержания интеркалированных атомов состояние с ВЗП вновь может возникнуть, как это обнаружено в системе Mn_xTiSe_2 при $x \geq 0.33$ [17]. Возможно, что наблюдаемая аномалия для $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ также связана с таким превращением. Определение природы этой аномалии представляет самостоятельный интерес и требует детальных исследований. Однако можно с уверенностью заключить, что ее появление не связано с магнитным превращением, которое в этом соединении происходит при $T = 38\text{--}42$ К [7,14].

При замещении селена теллуrom такой аномалии на зависимостях $\rho(T)$ не наблюдается, а электросопротивление слабо уменьшается с ростом температуры. Подобные качественные изменения в температурных зависимостях исследованных материалов можно считать следствием возникающей неперидичности потенциального рельефа слоев $\text{Ti}\text{--}\text{Se}(\text{Te})$, в котором формируются электронные состояния интеркалированных атомов. Такая неперидичность обусловлена, с одной стороны, случайным пространственным распределением различных атомов халькогена, с другой стороны — различием в величине потенциалов, создаваемых атомами селена и теллура. Подобные типы разупорядоченности были введены для описания кинетических свойств некристаллических систем [18]. Следствием такой неперидичности является образование локализованных электронных состояний. В этом случае наблюдаемое уменьшение электросопротивления при повышении температуры в образцах $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ может быть связано с прыжковым механизмом проводимости по таким локализованным состояниям. Энергия активации такого процесса, полученная из экспериментальных данных, оказывается достаточно малой и составляет для образцов разных составов 0.05–0.08 эВ.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости (χ) исследованных образцов, приведенные на рис. 6, показывают, что в исследованном интервале температур восприимчивость для всех образцов уменьшается с ростом температуры, но ее величина меняется немонотонно в зависимости от состава. Наибольшее значение магнитная восприимчивость приобретает для состава с эквиатомным замещением ($x = 0.5$). Представление этих зависимостей в виде $\chi^{-1}(T)$ показало, что для всех образцов они являются линейными лишь при

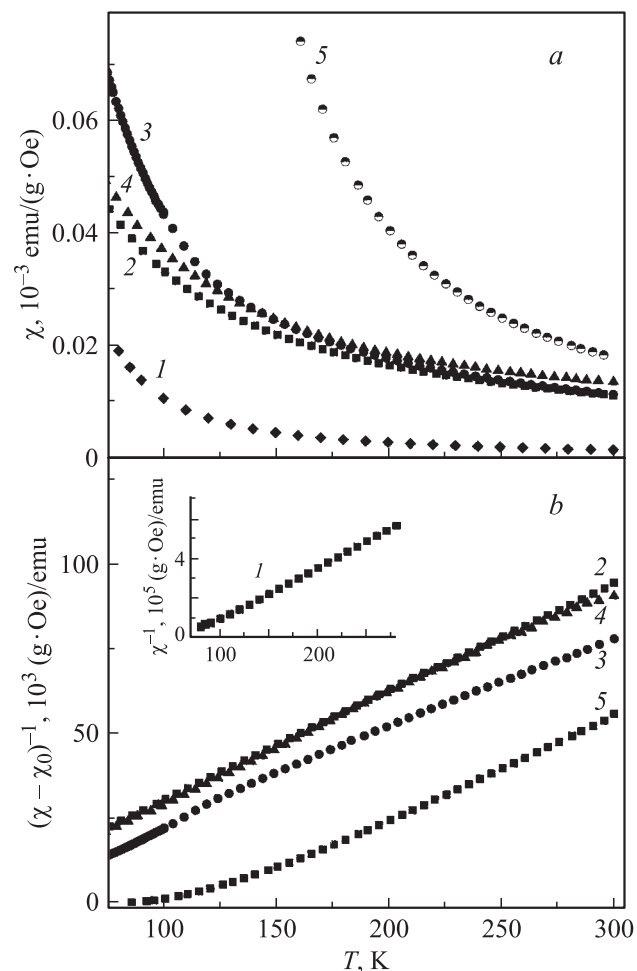


Рис. 6. Температурные зависимости прямой (а) и обратной (б) магнитной восприимчивости образцов системы $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$: $x = 0$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4), 1.0 (5).

$T > 140$ К, а следовательно, в этой области температур зависимость магнитной восприимчивости от температуры может быть представлена в форме закона Кюри–Вейсса $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$. При этом предполагается, что χ_0 представляет собой температурно-независимый вклад в магнитную восприимчивость от диамагнетизма заполненных электронных оболочек атомов и паулиевского вклада от свободных электронов ($\chi_0 = \chi_d + \chi_p$). Для определения параметров, характеризующих вклад локализованных магнитных моментов в законе Кюри–Вейсса, была произведена оценка величины χ_0 и после введения данной поправки определены значения эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}$) и параметра Вейсса (Θ), представленные в таблице. Обращает на себя внимание отрицательное значение χ_0 для образца с $x = 0.5$, что свидетельствует о том, что паулиевский вклад принимает минимальное значение в ряду образцов со смешанными атомами халькогена. Это может быть следствием отмеченной выше локализации носителей заряда при формировании неупорядоченного твердого раствора.

При измерениях в области низких температур в образцах со смешанными анионами было обнаружено наличие магнитных фазовых превращений (рис. 7), которые, учитывая значительную концентрацию магнитоактивных ионов в этих соединениях, можно связать с возникновением состояния типа кластерного спинового стекла. Как видно, измерения магнитной восприимчивости, проведенные в режимах ZFC и FC ($H = 100$ Oe), обнаруживают гистерезис при температурах, меньших температур превращения.

Формирование такого состояния представляется весьма вероятным, поскольку исходные соединения характеризуются различными типами магнитного упорядочения. Конкуренция обменных взаимодействий разного типа проявляется и в различии величины параметров Вейсса для образцов разного состава (см. таблицу), что может быть следствием изменения соотношения между обменными взаимодействиями разного знака в результате замещения атомов халькогена.

В качестве механизмов обмена в данной системе можно рассматривать межслоевое косвенное обменное взаимодействие через различные атомы халькогена, а также внутрислоевой обмен через электроны проводимости типа РККИ [19], соотношение между которыми изменяется при изменении состава. Рассмотрение этих механизмов обменного взаимодействия обусловлено тем, что каж-

данный из них отдельно не может описать внутрислоевой и межслоевой обмен: первый вследствие отсутствия атомов халькогена в ван-дер-ваальсовых щелях, второй — вследствие большой анизотропии электрической проводимости вдоль и поперек слоя, как это было показано на монокристаллах подобных соединений [20]. Преобладание ферромагнитного обмена в соединении $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSeTe}$ приводит к возрастанию величины χ по сравнению с образцами с иным соотношением селена и теллура, что указывает на влияние степени разупорядочения в слоях TiX_2 на величину межслоевого обменного взаимодействия.

4. Заключение

Полученные новые данные о связи разупорядочения в структурных слоях $X\text{—Ti—X}$ с характером расположения интеркалированных атомов в межслоевых промежутках и вызванных этим изменениями физических свойств дают новые представления о механизме формирования физических характеристик данного класса материалов со слоистой структурой.

Авторы выражают благодарность Е.А. Ноженкину за помощь в проведении рентгенографических исследований и А.В. Королеву за проведение магнитных измерений.

Список литературы

- [1] H. Negishi, H. Yamada, K. Yuri, M. Sasaki, M. Inoue. Phys. Rev. B **56**, 11 144 (1997).
- [2] H. Negishi, S. Kakita, H. Yamada, S. Negishi, M. Sasaki, M. Inoue. Solid State Commun. **112**, 275 (1999).
- [3] Т.В. Великанова, А.Н. Титов, С.Г. Митяшина, О.В. Вдовина. ЖАН **56**, 65 (2001).
- [4] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. Adv. Phys. **38**, 565 (1989).
- [5] Y. Tazuke, T. Takeyama. J. Phys. Soc. Japan. **66**, 827 (1997).
- [6] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов. ФГТ **42**, 11, 2029 (2000).
- [7] V.G. Pleschov, N.V. Baranov, A.N. Titov, K. Inoue, M.I. Bartashevich, T. Goto. J. Alloys Comp. **320**, 13 (2001).
- [8] V.I. Maksimov, N.V. Baranov, V.G. Pleschov, K. Inoue. J. Alloys. Comp. **384**, 33 (2004).
- [9] Y. Tazuke, T. Satoh, T. Miyadai. J. Magn. Magn. Mater. **70**, 194 (1987).

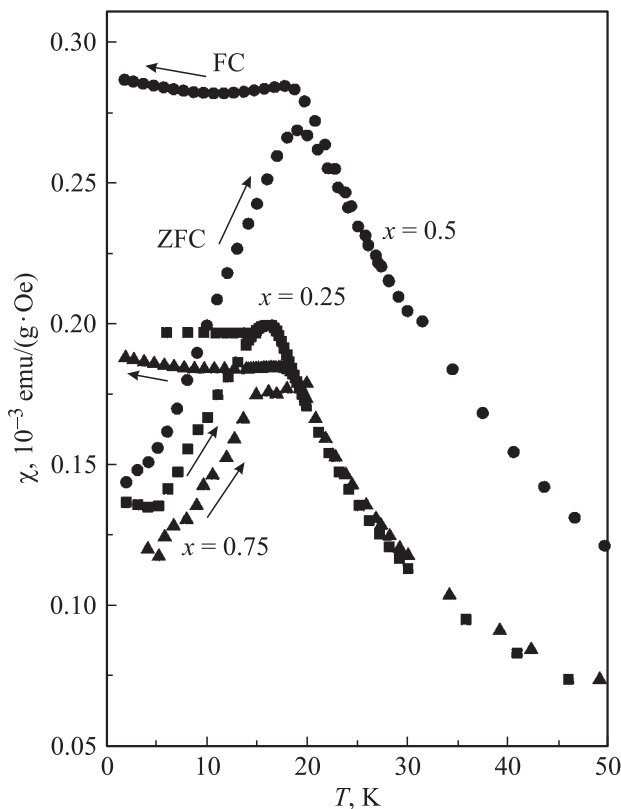


Рис. 7. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов $\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ в области низких температур при измерениях в режимах ZFC и FC в магнитном поле $H = 100$ Oe.

- [10] T. Yochioka, Y. Tazuke. *J. Phys. Soc. Japan.* **54**, 2088 (1985).
- [11] В.Г. Плещев, А.Н. Титов, С.Г. Титова. *ФТТ* **45**, 409 (2003).
- [12] В.Г. Плещев, А.В. Королев, Ю.А. Дорофеев. *ФТТ* **46**, 288 (2004).
- [13] F.R. Gamble. *J. Solid State Chem.* **9**, 358 (1974).
- [14] N.V. Baranov, A.N. Titov, V.I. Maksimov, A. Daoud-Aladin, A. Podlesnjak. *J. Phys. Condens. Matter.* **17**, 5255 (2005).
- [15] J. Rodriiguez-Carvayal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [16] N. Suzuki, A. Yamamoto, K. Motizuki. *J. Phys. Soc. Japan.* **54**, 4668 (1985).
- [17] V.I. Maksimov, N.V. Baranov, V.G. Pleschov, A.N. Titov. *Moscow Intern. Symp. on Magn. Abstracts.* (2005). P. 590.
- [18] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах.* Т. 1. Мир, М. (1982). 368 с.
- [19] N. Suzuki, T. Teshima, K. Motizuki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, *Suppl.* 32–3, 299 (1993).
- [20] F.J.D. Salvo, D.E. Moncton, J.V. Waszczak. *Phys. Rev. B* **14**, 4321 (1976).