

05

## Магнитная восприимчивость диселенида титана, интеркалированного медью

© А.А. Титов<sup>1</sup>, В.Ф. Балакирев<sup>1</sup>, А.С. Волегов<sup>2</sup>, А.Н. Титов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 25 октября 2011 г.)

На поликристаллических образцах  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости. В модели парамагнетизма Паули рассчитана и обсуждается плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми  $N(E_F)$ . Концентрационная зависимость плотности состояний  $N(E_F)$ , а также параметра элементарной ячейки в направлении, перпендикулярном слоям в  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ , коррелируют с концентрацией центров  $\text{V}-\text{Ti}-\text{Cu}$  и  $\text{Cu}-\text{Ti}-\text{V}$  (V-вакансия).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки (госконтракт № 02.740.11.0821) и РФФИ (грант № 09-08-00073-а).

### 1. Введение

Слоистые соединения  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  вызывают интерес, так как в них обнаружили не только состояние с волной зарядовой плотности и сверхпроводимость, но также и сосуществование этих состояний [1]. В работе [2] показано, что медь, будучи внедренной в диселенид титана, при  $x < 0.25$  является электронным донором. Этот факт хорошо согласуется с данными о концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки. Внедрение электронного донора в дихалькогениды титана, по крайней мере в области малых концентраций интеркаланта, приводит к линейному росту параметра ячейки  $c$  в направлении, перпендикулярном слоям [3]. Для  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  внедрение меди при  $x < 0.25$  приводит к линейному росту параметра  $c$ , при  $x > 0.25$  рост параметра  $c$  замедляется, а при  $x > 0.5$  наблюдается даже сжатие решетки вдоль оси  $c$  [2]. Ранее предполагалось [4], что сжатие решетки  $\text{TiSe}_2$  при внедрении металлов обусловлено формированием ковалентных комплексов, условно описываемых как  $\text{Ti}-M-\text{Ti}$  ( $M$  — интеркалант). Поэтому немонотонную куполообразную зависимость  $c(x)$  в работе [2] объясняли по аналогии как результат образования таких комплексов с участием интеркалированной меди при ее концентрации  $x > 0.5$ .

В рамках модели [5], связывающей упругую деформацию решетки типа сжатия с параметрами электронной структуры, рассчитан сдвиг уровня Ферми для  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  [6]. Для проверки, сдвиг уровня Ферми был измерен электрохимическим методом [6]. Оказалось, что при  $x < 0.25$  расчет в рамках модели [5] совпадает с экспериментом, а при  $x > 0.25$  наблюдается расхождение. Расхождение объяснялось изменением сжимаемости, связанным с увеличением плотности состояний на уровне Ферми ( $N(E_F)$ ) при формировании ковалентных

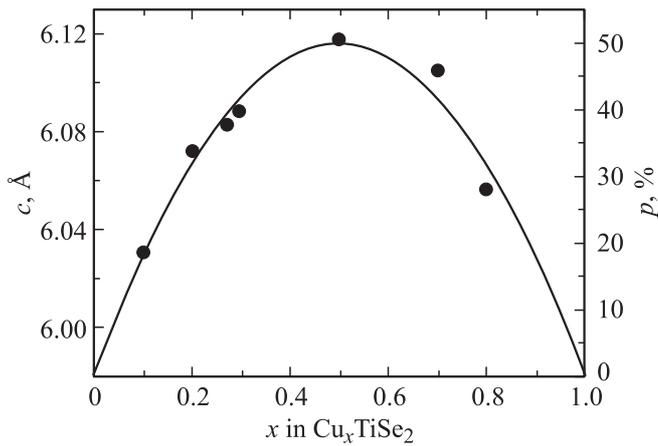
центров. С другой стороны, очевидно, что деформация решетки сама способна изменять ее сжимаемость [7], тогда как при расчете в рамках модели использовали значения сжимаемости для чистого  $\text{TiSe}_2$ .

Поскольку в  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  нет атомов, имеющих магнитный момент, можно ожидать парамагнетизма электронного газа проводимости (паулиевского парамагнетизма), определяющегося спектром электронов. Для проверки предположения об изменении плотности состояний вблизи уровня Ферми  $N(E_F)$  при изменении концентрации меди измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ .

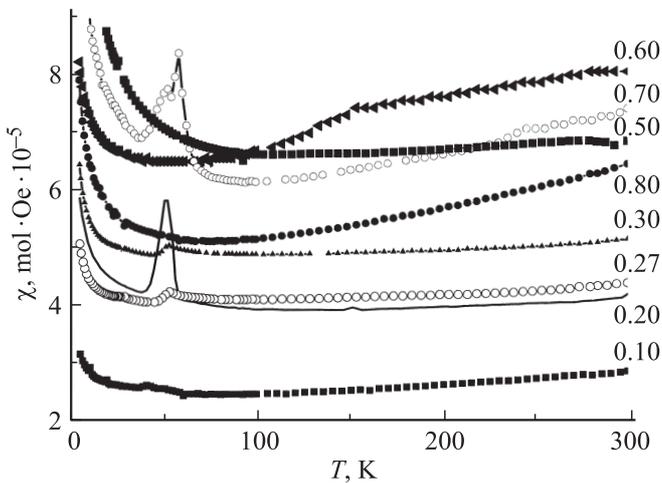
### 2. Эксперимент

Поликристаллические образцы  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ ,  $0.1 \leq x \leq 0.8$  с шагом  $\Delta x = 0.1$  синтезированы методом двухступенчатого ампульного синтеза [2], температура первичного и гомогенизирующего отжига  $900^\circ\text{C}$ . Аттестацию образцов методом рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $\text{Cu}-K_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, приставка вращения по углу  $\varphi$  со скоростью 20 г/мин, шаг съемки  $0.02^\circ$ , выдержка 2 s). Параметры элементарной ячейки рассчитывали методом наименьших квадратов по 12–15 линиям. Зависимость  $c(x)$  для  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  приведена на рис. 1, зависимость  $a(x)$  представляет собой возрастающую кривую, выходящую на насыщение при  $x > 0.5$ ; концентрационные зависимости параметров ячейки  $a$  и  $c$  находятся в хорошем согласии с данными работы [2].

Измерения температурных зависимостей магнитного момента выполнены при помощи комплекса Quantum Design MPMS-XL-7EC в постоянном магнитном поле  $H = 10$  kOe, погрешность измерения не превышает 1%,



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки  $c$  (кружки, левая ось) и величины  $p(x) = 2 \cdot x \cdot (1 - x) \cdot 10\%$  (линия, правая ось).



**Рис. 2.** Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости образцов  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ . Содержание меди  $x$  указано рядом с каждой кривой.

скорость измерения температуры 2 K/min, погрешность определения температуры не превышает  $\pm 1$  К. Результаты приведены на рис. 2.

### 3. Обсуждение результатов

В области гелиевых температур резкое возрастание восприимчивости  $\chi(T)$  с понижением температуры вызвано, вероятно, наличием неконтролируемых магнитных примесей. Наблюдается максимум магнитной восприимчивости вблизи 60 К, природа которого не установлена, зависимость амплитуды и температуры максимума  $\chi(T)$  от концентрации меди не носит выраженного характера. Аналогичный эффект наблюдался, но не обсуждался в работе [1]. Из рис. 2 видно, что магнитная восприимчивость в области высоких температур ( $T > 250$  К) растет с ростом концентрации меди  $x$

при  $0 < x < 0.6$ , а при  $x > 0.6$  — уменьшается. В области температур 100–300 К магнитная восприимчивость возрастает с ростом температуры, что объясняется парамагнетизмом Паули электронного газа, участвующего в проводимости. Согласно [8], температурная зависимость магнитной восприимчивости парамагнетика Паули описывается так:

$$\chi(T) = A + BT^2, \tag{1}$$

где  $A = \mu_B^2 \cdot N(E_F)$  и

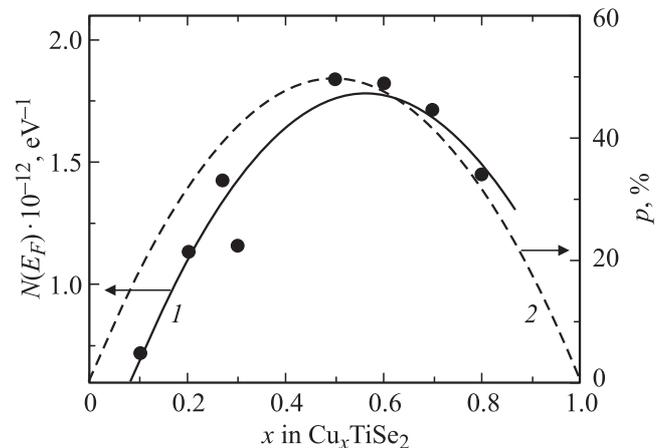
$$B = \frac{\mu_B^2 \pi^2 k^2}{6} \cdot \left. \frac{d^2 N(E)}{dE^2} \right|_{E=E_F}.$$

В области низких температур ( $T < 50$  К) температурная зависимость магнитной восприимчивости обусловлена в основном парамагнетизмом примесей и описывается выражением:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T}, \tag{2}$$

где  $\chi_0$  — не зависящая от температуры часть восприимчивости,  $C$  — постоянная Кюри [8]. Мы аппроксимировали температурные зависимости  $\chi(T)$  в области  $T < 50$  К с помощью выражения (2), и в области  $T > 100$  К, используя сумму выражений (1) и (2). Примечательно, что при смещении температурного порога аппроксимации суммой выражений (1) и (2) значения коэффициентов  $A$  и  $B$  не изменялись, что свидетельствует о применимости данного подхода. Из коэффициента  $A$  рассчитана плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми  $N(E_F)$ . Результат приведен на рис. 3. Концентрационная зависимость плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми имеет максимум (кривая 1 на рис. 3).

Таким образом, концентрационные зависимости  $c$  и  $N(E_F)$  похожи и представляют собой параболу ветвями



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости рассчитанной плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми  $N(E_F)$ , кривая 1, левая ось, линия проведена при аппроксимации параболой. На правой оси отложена вероятность формирования конфигураций Cu–Ti–V или V–Ti–Cu (V-вакансия), кривая 2.

вниз. Для объяснения этого рассмотрим все возможные варианты заполнения позиций атома интеркаланта над и под титаном в направлении  $c$ -оси. Эти варианты следующие: Cu–Ti–Cu, Cu–Ti–V, V–Ti–Cu, V–Ti–V, где V — вакансия. Мы рассматриваем только октаэдрически координированные позиции в межслоевом пространстве, поскольку только они оказываются доступны для заполнения медью [6]. Для вариантов Cu–Ti–Cu, V–Ti–V атом титана смещаться вдоль оси  $c$  не будет из-за компенсации либо отсутствия воздействия меди. Вероятность возникновения конфигурации Cu–Ti–V или V–Ti–Cu в приближении решеточного газа зависит от концентрации меди  $x$  следующим образом:  $p = 2 \cdot x \cdot (1 - x) \cdot 100\%$ . Функция  $p(x)$ , изображенная на рис. 3 (кривая 2), представляет собой параболу ветвями вниз. Эта функция коррелирует с концентрационными зависимостями  $c$  и  $N(E_F)$  (рис. 1, 3). Следовательно, внедрение атома меди приводит к росту  $N(E_F)$  только в том случае, если атом меди участвует в создании конфигураций Cu–Ti–V или V–Ti–Cu, обеспечивающих смещение атома титана вдоль  $c$ -оси.

Из данных рис. 1 можно видеть, что  $c(x)$  и  $p(x)$  совпадают с точностью до масштабного коэффициента. Это означает, что зависимость  $c(p)$  — линейная функция; анализ показывает, что  $c(p) = 5.979(0.013) + 0.274(0.035) \cdot p$ , это выражение в пределах полученной точности можно представить в виде:  $c(p) = c_0 + kp$ , где  $c_0$  — параметр элементарной ячейки при  $x = 0$ ,  $k$  — коэффициент, выражающий деформацию решетки при возникновении одного искажающего центра. Поскольку  $k > 0$ , можно заключить, что деформация решетки типа сжатия по „поляронному“ механизму, предположенному в [4], не реализуется для  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ .

Остается вопрос о вкладе центров Cu–Ti–Cu в электронную структуру. Поскольку в области  $x > 0.5$  не наблюдается зависимость энергии Ферми от содержания меди [6], то можно заключить, что электроны, вносимые при интеркаляции в случае высокой концентрации меди  $x > 0.5$ , когда концентрация несимметричных центров Cu–Ti–V или V–Ti–Cu мала, а концентрация центров Cu–Ti–Cu высока, захватываются локализованными состояниями, расположенными под уровнем Ферми. То обстоятельство, что энергия Ферми остается постоянной, несмотря на уменьшение плотности состояний при  $x > 0.5$ , означает, что центры Cu–Ti–Cu захватывают больше, чем один электрон в расчете на атом меди. Это указывает на возможную гибридизацию состояний меди и решетки-матрицы, вероятно, в основном, титана. Для окончательного решения этого вопроса требуются спектральные исследования.

#### 4. Заключение

Таким образом, установлено, что плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  определяется концентрацией центров Cu–Ti–V или V–Ti–Cu, где V — вакансия.

Никаких признаков формирования локализованных состояний вблизи уровня Ферми не наблюдается. Поскольку при  $x > 0.5$  увеличивается концентрация центров Cu–Ti–Cu, а при этом величина  $N(E_F)$  уменьшается, то следует предположить наличие локализованных электронных состояний ниже уровня Ферми, сформированных при гибридизации состояний меди, связанных с центрами Cu–Ti–Cu.

#### Список литературы

- [1] E. Morosan, H.W. Zandbergen, B.S. Dennis, J.W.G. Bos, Y. Onose, T. Klimczuk, A.P. Ramirez, N.P. Ong, R.J. Cava. *Nature, Physics* **2**, 544 (2006).
- [2] А.А. Титов, А.И. Меренцов, А.Е. Карькин, А.Н. Титов, В.В. Федоренко. *ФТТ* **51**, 217 (2009).
- [3] H. Hibma. *Intercalation Chemistry* / Eds M.S. Wittingham, A.J. Jacobsen, Acad. Press, London (1982). 313 p.
- [4] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин. *ФТТ* **42**, 2029 (2000).
- [5] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. *ФТТ* **42**, 1567 (2000).
- [6] А.А. Титов, А.Н. Титов, О.В. Бушкова, В.А. Цурин. *ФТТ* **52**, 1472 (2000).
- [7] А.Н. Титов, А.Н. Скоморохов, А.А. Титов, С.Г. Титова, В.А. Семёнов. *ФТТ* **49**, 1460 (2007).
- [8] С.В. Вонсовский. *Магнетизм. Наука, М.* (1971). 1032 с.