

05

Магнитная восприимчивость диселенида титана, интеркалированного медью

© А.А. Титов¹, В.Ф. Балакирев¹, А.С. Волегов², А.Н. Титов²

¹ Институт металлургии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² 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 Cu_xTiSe_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 Cu_xTiSe_2 , коррелируют с концентрацией центров V–Ti–Cu и Cu–Ti–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 Cu_xTiSe_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 Cu_xTiSe_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 TiSe_2 при внедрении металлов обусловлено формированием ковалентных комплексов, условно описываемых как Ti–M–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 Cu_xTiSe_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 TiSe_2 .

Поскольку в Cu_xTiSe_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 Cu_xTiSe_2 .

2. Эксперимент

Поликристаллические образцы Cu_xTiSe_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°C . Аттестацию образцов методом рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Cu– K_α -излучение, Ni-фильтр, приставка вращения по углу φ со скоростью 20 г/мин, шаг съемки 0.02° , выдержка 2 s). Параметры элементарной ячейки рассчитывали методом наименьших квадратов по 12–15 линиям. Зависимость $c(x)$ для Cu_xTiSe_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%,

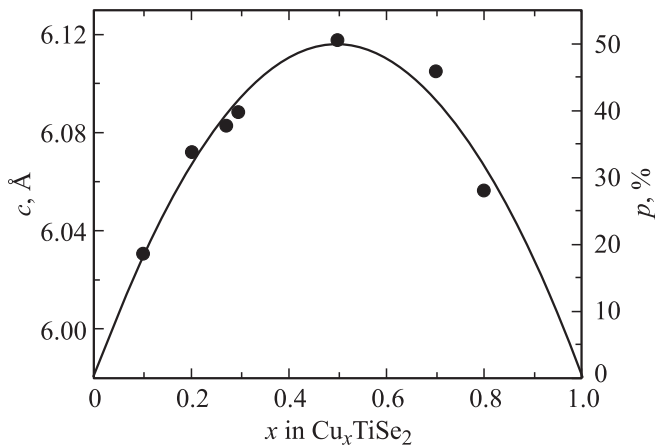


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки c (кружки, левая ось) и величины $p(x) = 2 \cdot x \cdot (1 - x) \cdot 10\%$ (линия, правая ось).

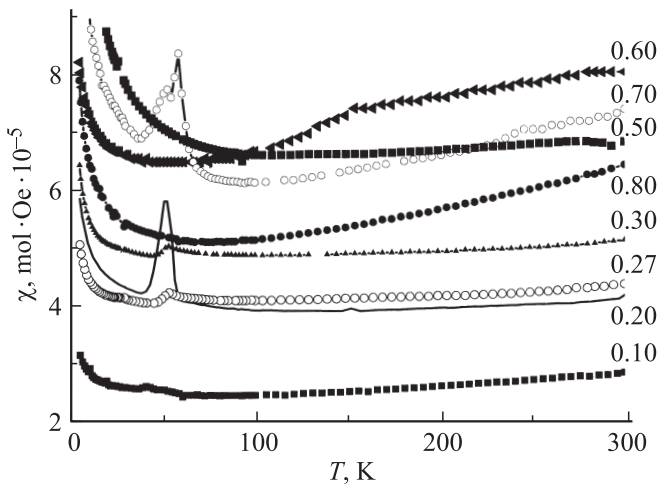


Рис. 2. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости образцов Cu_xTiSe_2 . Содержание меди x указано рядом с каждой кривой.

скорость измерения температуры 2 K/min, погрешность определения температуры не превышает ± 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 χ_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

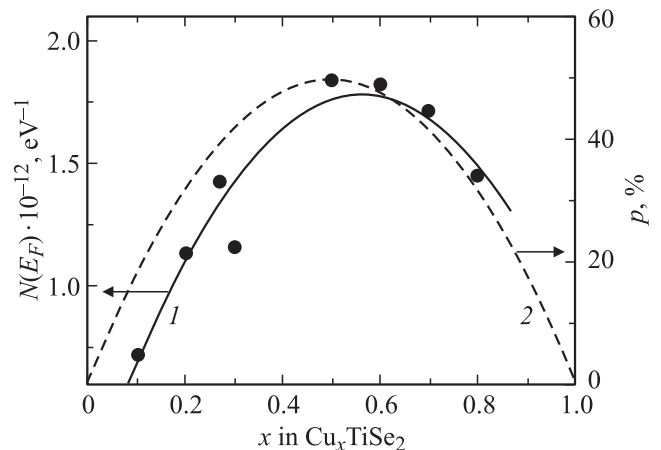


Рис. 3. Концентрационные зависимости рассчитанной плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми $N(E_F)$, кривая 1, левая ось, линия проведена при аппроксимации параболой. На правой оси отложена вероятность формирования конфигураций Cu–Ti–V или V–Ti–Cu (V-вакансия), кривая 2.

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 Cu_xTiSe_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.