

11
Взаимное влияние подрешеток в соинтеркалатном соединении $\text{Cu}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$

© В.Ф. Балакирев¹, А.А. Титов²

¹ Институт металлургии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 25 июня 2012 г.)

Концентрационная зависимость параметров соинтеркалатного соединения $\text{Cu}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ объяснена на основе статистического подхода, связывающего структурные характеристики материала с вероятностью реализации различных конфигураций дефектов. Использовано приближение закона Вегарда, исходящее из отсутствия взаимодействия между дефектами.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Урал-М“ в ИМЕТ УрО РАН при поддержке Президиума УрО РАН (междисциплинарный проект № 12-М-23-2031) и Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 02.740.11.0821).

1. Введение

Слоистые интеркалатные соединения дихалькогенидов титана с точки зрения статистики внедренных атомов проявляют типичные свойства твердых растворов внедрения [1]. Как показали результаты анализа концентрационных зависимостей параметров решетки для систем $M_x\text{TiX}_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}; X = \text{Se}, \text{Te}$), такой простой подход позволяет получить важную информацию о характере взаимодействия внедренных атомов с решеткой-матрицей. Особенно интересно сделать это для материалов, в которых интеркалированы атомы металлов, обладающих разной химической связью с решеткой. Примером такой системы является соинтеркалатный материал $\text{Cu}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$. Как показано для индивидуальных интеркалатных материалов с медью и железом, химическая связь интеркаланта с решеткой имеет в основном ионный характер в случае Cu_yTiSe_2 [2] и в основном ковалентный характер в случае Fe_xTiSe_2 [3]. Поскольку степень ионности или ковалентности определяется величиной деформации решетки при внедрении атома интеркаланта [4], интеркаляция железа, приводящая к сжатию решетки в направлении нормали к базисным плоскостям, должна увеличивать степень ковалентности химической связи интеркаланта с решеткой, а интеркаляция меди, обеспечивающая увеличение межслоевого расстояния, повышать степень ионности связи интеркаланта с решеткой. Казалось бы, совместное интеркалирование должно приводить к взаимному влиянию подрешеток и соответствующему изменению химической связи интеркалант–решетка. Проверить это можно, изучая концентрационную зависимость параметров решетки. Частично такая работа выполнена для подрешетки железа в $\text{Cu}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ [5]. Показано, что перенос заряда с меди в зону проводимости приводит

к увеличению энергии связи зоны гибридных состояний $\text{Fe}3d/\text{Ti}3d$, отвечающих за ковалентную связь между железом и решеткой. Однако невыясненным остается вопрос о встречном влиянии подрешетки железа на параметры химической связи меди. Выяснению этого вопроса посвящена настоящая работа.

2. Эксперимент

Для синтеза образцов использовались следующие реактивы: гранулированный титан фирмы Aesar чистотой 99.99%, гранулированный селен марки осч 17-4, карбонильное железо, восстановленное в водороде марки осч 13-2, анодная металлическая медь, которую перед синтезом измельчали и протравливали в азотной кислоте. Первоначально синтезировали TiSe_2 при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$ в течение недели. Далее последовательно синтезировали Fe_xTiSe_2 и $\text{Cu}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$, внедряя сначала железо, а затем металлическую медь. Все реакции проводились в вакуумированных кварцевых ампулах (остаточное давление $\sim 10^{-5}$ Torr) при температуре 900°C .

При изучении предельного содержания интеркаланта возникает вопрос о том, соответствует ли полученное значение термодинамическому равновесию. При увеличении количества гомогенизирующих отжигов и времени выдержки свыше недели фазовый состав образцов не изменялся; при старении образцов (в отдельных случаях время старения доходило до 4 лет) интеркалант не выделялся из образца. Упомянутые выше обстоятельства позволяют считать состояния синтезированных образцов если не равновесными, то весьма устойчивыми.

Химический состав контролировался с помощью установки рентгеновского электронно-зондового микроанализа Superprobe-JCXA-733 (ток зонда 50 nA, ускоря-

ющее напряжение 25 kV, размер анализируемой области 2–5 μm).

Гомогенность образцов контролировалась с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD 7000 Maxima, $CuK\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Параметры решетки рассчитаны методом наименьших квадратов по 12–15 дифракционным линиям в интервале углов $2\theta = 10–95^\circ C$, среднеквадратичное отклонение рассчитанного положения линии от экспериментального не превышало 0.015° .

Низкотемпературная рентгенография выполнена с помощью камеры Anton Paar ТТК-450, образец находился в вакууме $1 \cdot 10^{-2}$ mbar, съемка производилась при охлаждении, шаг изменения температуры 7–10 K, погрешность в поддержании температуры составляла менее 0.2 K.

3. Результаты и обсуждение

Параметры элементарной ячейки однофазных образцов системы $Cu_yFe_xTiSe_2$ без учета моноклинного искажения (пространственная группа $P\bar{3}m1$) приведены

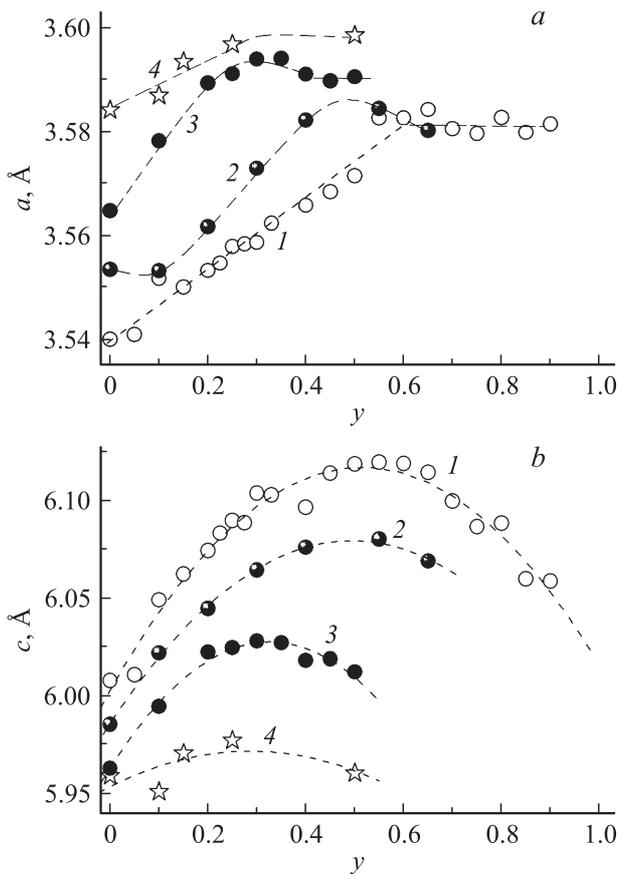


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки a (a) и c (b) образцов $Cu_yFe_xTiSe_2$ с содержанием железа $x = 0$ (1), 0.10 (2), 0.25 (3) и 0.50 (4) в зависимости от содержания меди в пределах области гомогенности. Линии проведены с использованием выражений (2), (3) и (6).

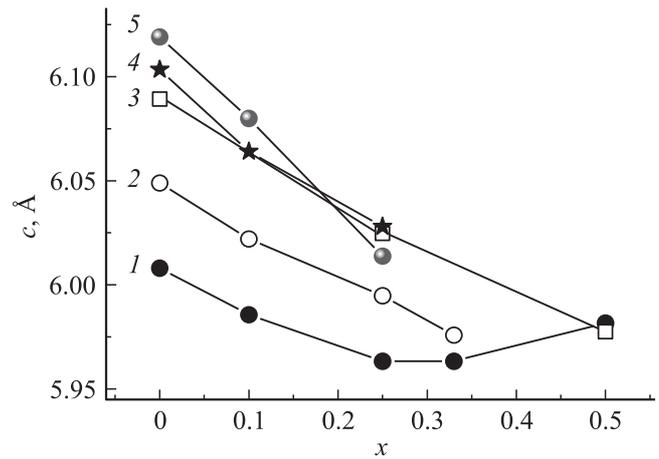


Рис. 2. Зависимость параметра ячейки c (без учета сверхструктуры) образцов $Cu_yFe_xTiSe_2$ от содержания железа при содержании меди $y = 0$ (1), 0.10 (2), 0.25 (3), 0.30 (4) и 0.55 (5).

на рис. 1 и 2. Моноклинное искажение, связанное с упорядочением атомов железа, не проявляется при любом содержании меди и малом содержании железа ($x < 0.25$); для $x \geq 0.25$ оно наблюдается при условии $y \geq 0.3$. Интенсивность дифракционных линий, соответствующих моноклинному искажению, не превышает 5%, поэтому представляется возможным пренебречь этим искажением в дальнейшем. Можно видеть, что при увеличении содержания железа параметр a увеличивается, а параметр c уменьшается (рис. 1 и 2). Также видно, что во всех сериях с различным содержанием железа функция $c(y)$ представляет собой параболическую зависимость, аналогичную той, что наблюдалась для Cu_xTiSe_2 [5,6], но вершина параболы для серий с различным содержанием меди смещается в сторону меньших концентраций меди. В целом, медь и железо ведут себя как индивидуальные интеркалянты: внедрение меди в $Cu_yFe_xTiSe_2$ сопровождается параболическим ходом зависимости $c(y)$, а внедрение железа — уменьшением параметра $c(x)$ и ростом $a(x)$ (рис. 1 и 2). До состава $y = 0.25$ наклон зависимостей $c(x)$ практически одинаков, для $y > 0.25$ он увеличивается (кривые 4, 5 на рис. 2).

Для моделирования распределения меди и железа в решетке $TiSe_2$ необходимо убедиться в том, что соинтеркаляция не изменяет локального окружения обоих интеркалантов. Эта задача решалась методом полнопрофильного анализа порошковых рентгенограмм $Cu_yFe_xTiSe_2$ с помощью программного комплекса GSAS [7]. В качестве исходной использована следующая модель: пространственная группа $P\bar{3}m1$, $Ti(000)$, $Se(1/3\ 2/3\ z \sim 0.25)$, $M = Cu, Fe(0\ 0\ 1/2)$ — октаэдрически координированная халькогеном позиция в межслоевом пространстве — либо $(1/3\ 2/3\ z \sim 0.75)$ — тетраэдрически координированная позиция в межслоевом пространстве. Расчеты показали, что атомы

железа и меди занимают исключительно октаэдрические позиции в межслоевом пространстве, как это наблюдается в индивидуальных интеркалированных соединениях Cu_yTiSe_2 и Fe_xTiSe_2 , при этом достигнуты следующие факторы расходимости: $\omega R_p = 4.8\text{--}5.7\%$, $R_p = 2.1\text{--}4.4\%$, $R_B = 9.0\text{--}16.7\%$, $\chi^2 = 0.4\text{--}2.7$ [7]. Большие значения брэгговского фактора расходимости R_B связаны с отсутствием учета упорядочения интеркаланта и соответствующего ему моноклинного искажения.

Поскольку интеркалированные атомы заполняют только октаэдрические позиции и при этом каждый атом титана координирован двумя октаэдрическими позициями, доступными для меди и/или железа, а каждая октаэдрическая позиция координирована двумя атомами титана, всего возможно четыре варианта размещения выбранного интеркаланта: $V\text{--Ti--}V$ (*a*), $M\text{--Ti--}V$ (*b*), $V\text{--Ti--}M$ (*c*) и $M\text{--Ti--}M$ (*d*), V — вакансия, M — интеркалант. Этот подход использован ранее для Cu_yTiSe_2 [6], где было показано, что варианты *b* и *c* эквивалентны. Обозначим соответствующую конфигурацию *b, c*. Тогда в отсутствие упорядочения вероятность реализации конфигураций составит

$$\begin{aligned} p_a &= (1 - y)^2, \\ p_{b,c} &= 2y(1 - y), \\ p_d &= y^2. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь y — содержание меди в Cu_yTiSe_2 .

Концентрационная зависимость параметра c в Cu_yTiSe_2 записывается в виде

$$c(y) = c_0 + \alpha p_{b,c}(y) + \gamma p_d(y), \quad (2)$$

где величина $c_0 = 6.008(1) \text{ \AA}$ — параметр c для исходного TiSe_2 , α и γ — смещения атома титана, сопровождающие формирование центров *b, c* и *d* соответственно. Как показано в [6], оптимизация экспериментальной зависимости $c(y)$ с помощью выражения (2) дает $\alpha = 0.27(3) \text{ \AA}$ и $\gamma = -0.009(5) \text{ \AA}$. Видно, что, во-первых, учет искажения решетки титаном, окруженным с обеих сторон атомами меди, не приводит к заметному улучшению точности подгонки; во-вторых, учет его вклада приводит к сжатию решетки вдоль оси c , поскольку коэффициент γ в выражении (2) отрицателен. Это сжатие невелико, примерно в 27 раз меньше, чем растяжение решетки вдоль оси c , вызванное несимметричным вариантом окружения титана *b, c*. Тем не менее наличие сжатия указывает на принципиально иной характер химической связи в центрах Cu--Ti--Cu , отличающийся большей долей ковалентности.

Применим теперь аналогичные рассуждения к соинтеркалатному соединению $\text{Cu}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$. Пусть X — общее число атомов железа в $\text{Cu}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$, Y — общее число атомов меди в $\text{Cu}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$, N — общее число октаэдрически координированных позиций. Тогда вероятность обнаружить в определенной позиции атом железа равна $x = X/N$, так как первоначально внедрялось

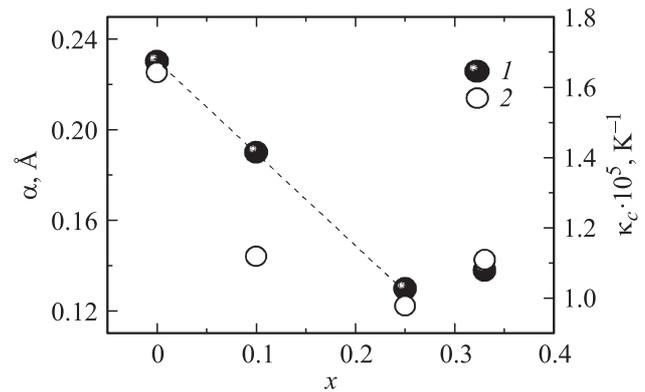


Рис. 3. Деформация решетки α (1) и коэффициент теплового расширения (2) вдоль нормали к плоскостям TiSe_2 для $\text{Cu}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ в зависимости от содержания железа. Штриховая линия соответствует описанию $\alpha(x)$ с помощью выражения (6).

в диселенид титана железо. После внедрения железа для меди остается уже не N , а только $(N - X)$ позиций. Поэтому вероятность обнаружить в произвольном узле атом меди составляет $p = y' = Y/(N - X)$, т.е. эта вероятность равна числу атомов меди, отнесенному к количеству доступных для меди позиций. Подставляя в последнее равенство $x = X/N$, $y = Y/N$ и сокращая N , получим $p = y' = y/(1 - x)$; тогда вероятность того, что атом титана однократно координирован медью, запишется как

$$p_{b,c} = 2y'(1 - y') = (2y - 2xy - 2y^2)/(1 - x)^2. \quad (3)$$

Видно, что $p_{b,c}(y)$ — парабола, ветви которой направлены вниз, эта функция имеет один максимум. Дифференцируя выражение (3) по y и приравнявая производную к нулю

$$\frac{\partial p}{\partial y} = (2 - 2x - 4y)/(1 - x)^2 = 0, \quad (4)$$

получим значение концентрации меди y_{ext} , при котором функция $p(y)$ имеет максимум (т.е. при $y = y_{\text{ext}}$ число атомов титана с несимметричным медным окружением максимально),

$$y_{\text{ext}} = (1 - x)/2. \quad (5)$$

При $x = 0.1$ $y_{\text{ext}} = 0.45$, при $x = 0.25$ $y_{\text{ext}} = 0.375$, а при $x = 0.5$ $y_{\text{ext}} = 0.25$. Рассчитанные таким образом положения максимума $c(y)$ для твердых растворов $\text{Cu}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ находятся в хорошем согласии с экспериментом (рис. 1). Незначительное отклонение ~ 0.075 для составов с большим содержанием железа можно объяснить, во-первых, погрешностью в определении состава образца (она составляет $\sim 2 \text{ mol.}\%$ суммарно по железу и меди), а во-вторых, тем обстоятельством, что распределение железа по позициям в диселениде титана не является совершенно случайным.

Кроме смещения максимума функции $c(y)$ при увеличении содержания железа уменьшается высота параболы $c(y)$ (рис. 1, *b*), т.е. уменьшается угол наклона

Коэффициенты теплового расширения $\kappa_n = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT}$, рентгеновская плотность ρ и модуль Юнга E для Fe_xTiSe_2 , рассчитанные по температурным зависимостям параметров ячейки

Параметр	Содержание железа x в Fe_xTiSe_2			
	0*	0.10	0.25	0.33
$\kappa_n (n = a), 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	1.52	0.85(2)	0.77(2)	0.88(2)
$\kappa_n (n = c), 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	1.64	1.12(2)	0.98(2)	1.11(2)
$\kappa_n (n = V), 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	4.68	2.85(5)	2.52(5)	2.91(5)
$\rho, \text{ kg/m}^3$	5241(1)	5363(1)	5561(1)	5614(1)
$E, 10^{11} \text{ Pa}$	1.18(6)	2.36(6)	3.83(6)	3.25(6)

* Литературные данные [8,9].

кривой $c(y)$ в области малого содержания меди. Тангенс угла наклона есть производная $dc(y)/dy$, которая, согласно выражению (2), пропорциональна смещению атома титана α . Это значит, что с ростом содержания железа атом титана в конфигурации b, c будет смещаться на меньшее расстояние. Мы аппроксимировали $c(x, y)$ с помощью выражений (2) и (3), результат аппроксимации показан линиями на рис. 1, b . Полученные значения параметров α приведены на рис. 3. Можно видеть, что с ростом содержания железа величина α линейно уменьшается до $x = 0.25$ по закону

$$\alpha(x) = 0.23 - 0.4x. \quad (6)$$

Следовательно, при $x \sim 0.5$ внедрение меди практически не будет приводить к деформации решетки при фиксированном содержании железа, это согласуется с поведением кривой 4 на рис. 1, b . В целом, функция $\alpha(x)$ — деформация, вызываемая атомом меди вдоль оси c , — коррелирует с зависимостью $c(x)$ для $\text{Cu}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ (рис. 2). Это кажется логичным, поскольку чем длиннее связь, тем легче вызвать ее деформацию. Для проверки корреляции между формой зависимости $c(x)$ и упругостью решетки мы предприняли исследование теплового расширения Fe_xTiSe_2 в области температур 80–300 К. В этом интервале температурные зависимости параметров решетки линейны, что позволяет рассчитать коэффициенты теплового расширения (КТР). Численные результаты суммированы в таблице. Ход зависимостей КТР κ_c и деформации α от содержания железа показан на рис. 3. Зависимости $\kappa_c(x)$ и $\alpha(x)$ коррелируют. Уменьшение КТР означает рост жесткости решетки, это затрудняет ее деформацию и, как следствие, уменьшает $\alpha(x)$.

Другим параметром, характеризующим жесткость решетки, является температура Дебая Θ_D [10]

$$\Theta_D = \frac{hV_{\text{sound}}}{2ka}, \quad (7)$$

где $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ — постоянная Планка, $V_{\text{sound}} = \sqrt{E/\rho}$ — скорость звука, E — модуль Юнга, ρ — плотность (будем использовать рентгеновскую плотность, см. таблицу), $a = c$ — межатомное расстояние

вдоль c -оси, поскольку рассматривается деформация именно в этом направлении. По определению, модуль Юнга $E = \frac{Fl}{S\Delta l}$ [10], где F — сила, действующая на площадь S ; l — начальная длина деформируемого стержня, Δl — изменение длины стержня. В наших терминах $l = c$ при $y = 0$ и $T = 300 \text{ K}$, $F = F_{\text{Cu}}$ — сила, действующая на элементарную площадку S плоскости TiSe_2 со стороны атома меди, $\Delta l = \alpha$. Тогда

$$E = \frac{E_{\text{Cu}}c}{S\alpha}. \quad (8)$$

Энергия деформации при внедрении одного атома меди в Fe_xTiSe_2 выражается как $dE_{\text{def}} = PdV$, где $P = F_{\text{Cu}}/S$ — давление, dV — изменение объема элементарной ячейки.

Объем ячейки $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = Sc$, тогда $dV = 2S \frac{c}{a} da + Sdc$. Сопоставим энергии деформации тепловую энергию: $PdV = kdT$, k — постоянная Больцмана. Тогда $\frac{F_{\text{Cu}}}{S} (2S \frac{c}{a} da + Sdc) = kdT$, отсюда

$$F_{\text{Cu}} = k \frac{dT}{2 \frac{c}{a} da + dc}. \quad (9)$$

Из (8) и (9) выразим модуль Юнга

$$E = \frac{k}{S\alpha} \frac{dT}{2 \frac{da}{a} + \frac{dc}{c}} \Rightarrow E = \frac{k}{S\alpha} \frac{1}{2\kappa_a + \kappa_c}. \quad (10)$$

Здесь $\kappa_a = \frac{1}{a} \frac{da}{dT}$ и $\kappa_c = \frac{1}{c} \frac{dc}{dT}$ — линейные коэффициенты теплового расширения вдоль осей a и c , $S = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2$ — площадь элементарной ячейки. Полученные из (10) значения модуля Юнга приведены в таблице. Температура Дебая, определенная по выражению (7), показана на рис. 4.

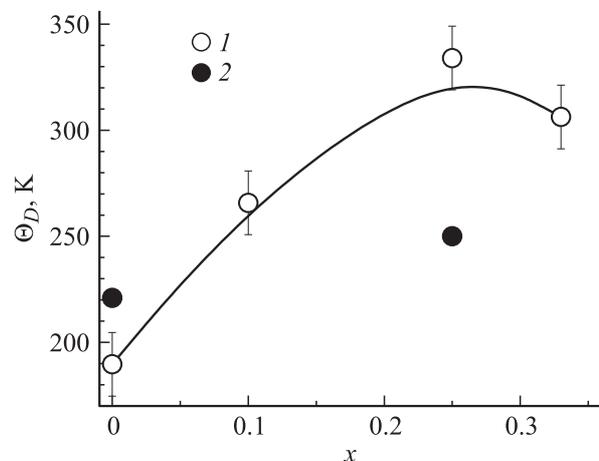


Рис. 4. Температура Дебая, рассчитанная с помощью выражений (6) и (9) (1) и по данным неупругого рассеяния нейтронов [11] (2) для Fe_xTiSe_2 , в зависимости от содержания железа.

Ранее была экспериментально определена температура Дебая по данным неупругого рассеяния нейтронов [11] для составов без меди с содержанием железа $x = 0$ и 0.25 , эти данные также приведены на рис. 4. Несмотря на различие используемых методов, полученные в настоящей работе и в [11] значения температуры Дебая достаточно близки. При росте содержания железа до $x = 0.25$ температура Дебая возрастает. Поскольку температура Дебая является мерой жесткости решетки (см. выражение (7)), это подтверждает тот факт, что внедрение железа приводит к повышению жесткости решетки в TiSe_2 , по-видимому вследствие формирования ковалентных связей между интеркалантом и решеткой.

4. Заключение

Воздействие интеркалантов, формирующих различные связи (в основном ковалентную в случае железа и в основном ионную в случае меди) для соинтеркалатного материала $\text{Cu}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$, на кристаллическую структуру близко к аддитивному. Полученные при моделировании результаты влияния интеркаляции меди и железа согласуются с экспериментальными данными, характеризующими упругость решетки: коэффициентами теплового расширения и температурой Дебая.

Список литературы

- [1] В.С. Урусов. Теория изоморфной смесимости. Наука, М. (1977). 251 с.
- [2] А.С. Шкварин, Ю.М. Ярмошенко, Н.А. Скориков, А.А. Титов, А.Н. Титов. *ЖЭТФ* **141**, 366 (2012).
- [3] X.Y. Cui, H. Negishi, S.G. Titova, K. Shimada, A. Ohnishi, M. Higashiguchi, Y. Miura, S. Hino, A.M. Jahir, A. Titov, H. Bidadi, S. Negishi, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Sasaki. *Phys. Rev. B* **73**, 085 111 (2006).
- [4] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. *ФТТ* **42**, 1567 (2000).
- [5] А.А. Титов, А.Н. Титов, О.В. Бушкова, В.А. Цурин. *ФТТ* **52**, 1472 (2010).
- [6] А.А. Титов, В.Ф. Балакирев, А.С. Волегов, А.Н. Титов. *ФТТ* **54**, 1103 (2012).
- [7] A.C. Larson, R.B. Von Dreele. General Structure Analysis System (GSAS). LANSCE, MS-H805. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (1986). NM 87545.
- [8] M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. *J. Solid State Chem.* **69**, 280 (1987).
- [9] S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, E. Morosan, R.J. Cava, G.M. Schmiedeshoff. ArXiv:cond-mat/0702184v1 [cond-mat.mtrl-sci]
- [10] Г.С. Жданов. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, М. (1961). 386 с.
- [11] А.Н. Титов, А.Н. Скоморохов, А.А. Титов, С.Г. Титова, В.А. Семенов. *ФТТ* **49**, 1460 (2007).