

Структурные характеристики и физические свойства диселенида и дителлурида титана, интеркалированных кобальтом

© В.Г. Плещев, А.Н. Титов, С.Г. Титова*

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

* Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
620016 Екатеринбург, Россия

E-mail: Valery.Pleschov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 9 апреля 2002 г.)

Впервые проведено совместное исследование структурных параметров, электрических и магнитных свойств дителлурида и диселенида титана, интеркалированных кобальтом, в зависимости от концентрации интеркалянта и температуры. Проведен анализ роли матрицы в формировании физических характеристик интеркалированных материалов.

Работа выполнена при поддержке US CRDF (грант REC-005), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32620) и Научной программы „Университеты России“ (УР.01.01.005).

Интеркалированные соединения, получаемые путем внедрения переходных элементов в дихалькогениды титана, интересны тем, что позволяют получить структуры с чередующимися слоями магнитных и немагнитных атомов [1,2]. Такие материалы отличаются от искусственно создаваемых двумерных магнитных структур тем, что толщина этих слоев может быть сравнима с межатомными расстояниями. При этом двумерный характер таких структур может быть реализован в максимальной степени.

Исходные матрицы для интеркалирования — TiSe_2 , TiSe_2 , TiTe_2 — имеют аналогичные кристаллические структуры и принадлежат к структурному типу CdI_2 [3]. Как было установлено ранее [4,5], внедрение $3d$ -переходных элементов приводит к гибридизации их d -состояний с зонными состояниями TiSe_2 , причем в зависимости от сорта внедряемых атомов степень их участия в формировании новых молекулярных орбиталей изменяется. Образование таких состояний сопровождается деформацией кристаллической решетки, снижением электропроводности, уменьшением эффективного магнитного момента. Эти характерные особенности наблюдались для ряда интеркалированных соединений на основе диселенида титана, но наиболее ярко для системы Co_xTiSe_2 [6].

В литературе практически отсутствуют сведения об исследованиях интеркалированных соединений на основе дителлурида титана. В настоящей работе впервые получены экспериментальные результаты для структурных характеристик, электрических и магнитных свойств системы Co_xTiTe_2 . Для получения более полной информации о механизмах формирования физических свойств материалов данного класса необходимо установить не только роль внедряемых атомов разного сорта, отличающихся электронным строением d -орбиталей, но и степень влияния матрицы при внедрении одних и тех же атомов. Выполненные нами исследования дают возможность провести сравнительный анализ структурных характеристик и физических свойств систем Co_xTiSe_2 и Co_xTiTe_2 .

1. Эксперимент

Образцы Co_xTiSe_2 и Co_xTiTe_2 были получены в две стадии, как это было описано ранее [5]. На первой стадии синтезировались TiSe_2 и TiTe_2 , которые после рентгенографической аттестации были использованы для исследования их физических свойств. Значения параметров элементарной ячейки синтезированных нами фаз находились в удовлетворительном согласии с имеющимися литературными данными. Концентрации внедренных атомов кобальта задавались в пределах $0 < x \leq 0.5$ для обеих исследуемых систем. Рентгенографическая аттестация и определение структурных параметров производились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Погрешности в определении параметров a и c составляли 10^{-4} и $4 \cdot 10^{-4}$ nm соответственно.

Магнитная восприимчивость измерялась методом Фарадея в интервале температур 80–295 К. Электропроводность и коэффициент Зеебека определялись по стандартным методикам на спеченных образцах цилиндрической формы.

2. Результаты и обсуждение

Для проведения совместного анализа результатов исследования указанных систем и выяснения влияния матрицы для интеркалирования на физические свойства изучаемых соединений необходимо прежде всего сопоставить известные данные о структурных особенностях TiSe_2 и TiTe_2 . В табл. 1 приведены основные структурные и кристаллохимические характеристики этих базовых соединений [7,8].

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что при переходе от TiSe_2 к TiTe_2 расстояние между позициями атомов халькогена, принадлежащих соседним слоям (d_{xx}), определяющее ширину ван-дер-ваальсовой щели, увеличивается. Относительное увеличение этого расстояния $\Delta d_{xx}/d = 0.054$. Это на первый взгляд может

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки, расстояние между слоями $\text{TiX}_2(d_{x-x})$ и радиусы ионов халькогена $X^{-2}(r_x)$

Соединение	a_0, nm	c_0, nm	c_0/a_0	d_{x-x}, nm	r_x, nm
TiSe_2	0.3542	0.6004	1.69	0.2964	0.182
TiTe_2	0.3766	0.6491	1.72	0.3121	0.211

Таблица 2. Структурные характеристики образцов систем Co_xTiSe_2 и Co_xTiTe_2

Co_xTiSe_2				Co_xTiTe_2			
x	a, nm	c, nm	c/a	x	a, nm	c, nm	c/a
0	0.3540	0.6004	1.69	0	0.3766	0.6491	1.72
0.1	0.3542	0.5962	1.68	0.05	0.3771	0.6468	1.71
0.2	0.3548	0.5934	1.67	0.15	0.3804	0.6397	1.682
0.25	0.3548	0.5901	1.66	0.25	0.3822	0.6400	1.674
0.33	0.3554	0.5890	1.65	0.4	0.3836	0.6442	1.679
0.5	0.3565	0.5883	1.64	0.5	0.3838	0.6453	1.681

быть свидетельством увеличения степени двумерности кристаллической структуры, а следовательно, уменьшения взаимодействия между слоями TiX_2 и увеличения сжимаемости в ряду $\text{TiSe}_2 \rightarrow \text{TiTe}_2$. Однако приведенные в таблице значения d_{xx} могут служить характеристикой лишь „геометрической“ ширины щели. Для окончательного вывода о характере изменения степени двумерности необходимо принять во внимание увеличение размера ионов Te^{2-} по сравнению с Se^{2-} , связанное с большей протяженностью $4p$ -орбиталей теллура. Относительное увеличение ионного радиуса Te^{2-} по сравнению с Se^{2-} дает величину $\Delta r_x/r_{\text{Se}} = 0.093$, что почти в 2 раза превышает относительное увеличение расстояния между слоями. Эта оценка показывает, что в случае TiTe_2 „физическая“ ширина ван-дер-ваальсовой щели в действительности оказывается меньшей, чем в TiSe_2 , а следовательно, взаимодействие между слоями должно быть сильнее. Проведенное нами определение сжимаемости по барическим зависимостям параметров элементарной ячейки этих соединений действительно подтвердило сделанный вывод. По полученным данным [9] сжимаемость в направлении, перпендикулярном слоям (dc/c_0dp), для дителлурида титана составила $0.73 \cdot 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$, а для диселенида титана — $1.53 \cdot 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$. Большая протяженность $4p$ -орбиталей теллура должна сказываться также и на степени их взаимодействия с $3d$ -электронами атомов интеркалянта. Таким образом, можно ожидать, что в системе Co_xTiTe_2 характер изменения структурных характеристик будет отличаться от такового для Co_xTiSe_2 .

В табл. 2 приведены полученные нами данные о структурных характеристиках интеркалированных соединений Co_xTiSe_2 и Co_xTiTe_2 .

Эти данные показывают, что параметр a монотонно растет при увеличении содержания кобальта в обеих системах, а параметр c и отношение c/a в них ведут

себя различным образом. На рис. 1 приведены рассчитанные по данным табл. 2 относительные изменения параметров a и c элементарных ячеек для обеих систем. Видно, что параметр a , характеризующий расстояние между атомами кобальта в слое, монотонно возрастает в обеих системах, однако для Co_xTiTe_2 он изменяется значительно сильнее. Степень сжатия элементарной ячейки в направлении оси c для Co_xTiTe_2 на начальной стадии интеркаляции является более значительной, чем для Co_xTiSe_2 , однако оказывается существенно меньшей при увеличении концентрации кобальта. Такое различие в поведении параметра c может быть связано с действием двух факторов: с усилением ковалентных связей $\text{Te}-\text{Co}-\text{Te}$ вследствие большего перекрытия орбиталей и увеличивающимся по мере сближения слоев TiTe_2 электрон-электронным отталкиванием, препятствующим дальнейшей деформации элементарной ячейки, в то время как в системе Co_xTiSe_2 , характеризующейся, как было отмечено выше, большей физической шириной щели, сжатие слоев продолжает увеличиваться и при больших концентрациях кобальта.

Результаты проведенных нами исследований магнитной восприимчивости χ Co_xTiSe_2 [6] и Co_xTiTe_2 (рис. 2) показали, что величина χ и ее температурные зависи-

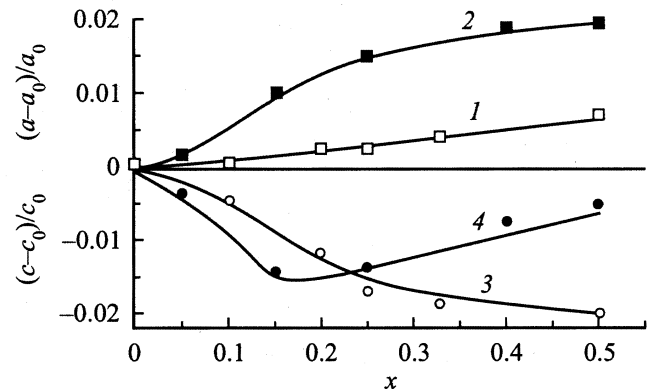


Рис. 1. Относительные изменения параметров элементарных ячеек a (1, 2) и c (3, 4) в зависимости от содержания кобальта в Co_xTiSe_2 (1, 3) и Co_xTiTe_2 (2, 4).

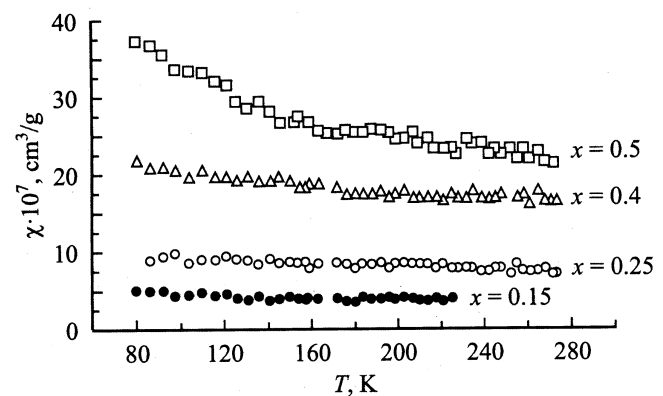


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов Co_xTiTe_2 при различном содержании кобальта.

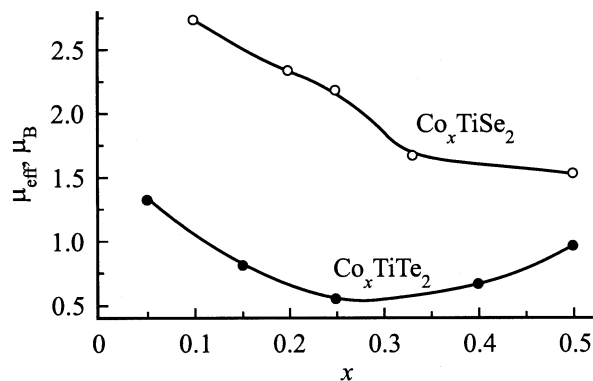


Рис. 3. Концентрационные зависимости эффективных магнитных моментов кобальта для Co_xTiSe_2 и Co_xTiTe_2 .

мости соответствуют парамагнитному состоянию. При увеличении содержания кобальта величина χ растет в обоих случаях, но остается при одинаковых концентрациях интеркалянта существенно меньшей в соединениях на основе дителлурида титана. При обсуждении данного факта следует принимать во внимание как изменения в электронной структуре матрицы, так и возможность перестройки электронной конфигурации атомов интеркалянта.

Из измеренных значений магнитной восприимчивости после исключения температурно-независимых вкладов, обусловленных парамагнетизмом свободных носителей заряда и диамагнетизмом заполненных электронных оболочек атомов, нами были определены эффективные магнитные моменты кобальта в исследованных соединениях (рис. 3).

Видно, что для атомов кобальта в Co_xTiTe_2 получены меньшие значения эффективных магнитных моментов, что объясняет более низкую магнитную восприимчивость по сравнению с Co_xTiSe_2 . Основываясь на результатах предшествующих исследований диселенидов титана, интеркалированных переходными элементами, полученные значения эффективных магнитных моментов можно сравнивать с эффективным моментом кобальта в конфигурации $3d^7$. Как было показано ранее [5], заполнение d -орбиталей кобальта в диселениде титана более соответствует высокоспиновому состоянию, а уменьшение эффективного магнитного момента по сравнению с μ_{eff} для свободного иона связано с делокализацией $3d$ -электронов, участвующих в образовании ковалентных связей. Меньшие значения μ_{eff} в Co_xTiTe_2 отчасти могут быть вызваны той же причиной. Однако уменьшение физической ширины ван-дер-ваальсовой щели и усиление электрон-электронного отталкивания должны приводить к увеличению влияния кристаллического поля лигандов, окружающих атом интеркалянта. В силу этого возможен переход электронной конфигурации кобальта к низкоспиновому состоянию. В этом случае теоретическое значение для спинового момента иона Co^{2+} составляет $1.73\mu_B$, что более соответствует полученным значениям для Co_xTiTe_2 .

Измерения кинетических свойств показали, что в исследованной области температур все образцы Co_xTiTe_2 имеют металлический тип проводимости (рис. 4) как и образцы Co_xTiSe_2 [6], но характер концентрационных зависимостей электропроводности для этих систем оказывается качественно различным (рис. 5). При внедре-

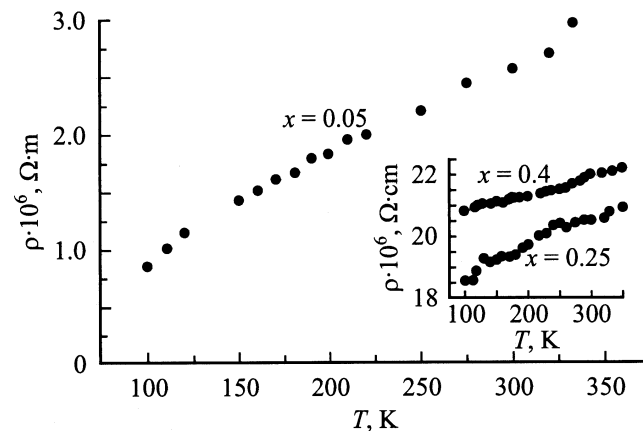


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электросопротивления Co_xTiTe_2 при различном содержании кобальта.

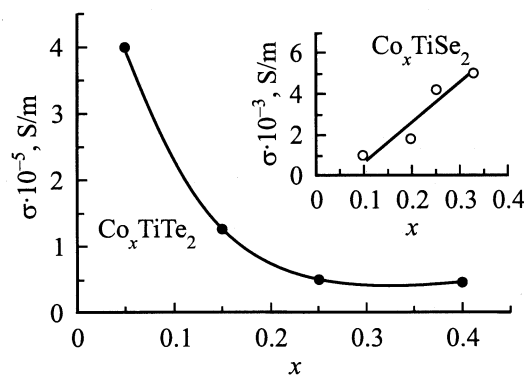


Рис. 5. Зависимости электропроводности соединений Co_xTiSe_2 и Co_xTiTe_2 от содержания кобальта ($T = 295 \text{ K}$).

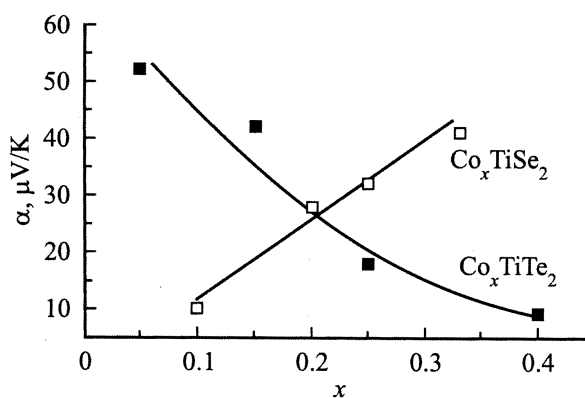


Рис. 6. Зависимости коэффициента Зеебека от содержания кобальта в соединениях Co_xTiSe_2 и Co_xTiTe_2 ($T = 295 \text{ K}$).

нии малых количеств кобальта в TiSe_2 было отмечено достаточно резкое уменьшение электропроводности по сравнению с электропроводностью матрицы [6] (для TiSe_2 $\sigma \approx 10^5 \text{ S/m}$ [10]), сменяющееся затем ее ростом. В противоположность этому проводимость в системе Co_xTiTe_2 значительно уменьшается при увеличении содержания интеркалянта. Ход концентрационных зависимостей коэффициента Зеебека для обеих систем качественно совпадает с таковым для электропроводности (рис. 6), что свидетельствует о преимущественном изменении подвижности носителей заряда при внедрении кобальта. Увеличение подвижности носителей заряда в Co_xTiSe_2 может быть связано с перекрытием волновых функций электронных состояний кобальта в силу меньших расстояний между ними и с образованием частично заполненной примесной зоны. В случае же Co_xTiTe_2 температурные и концентрационные зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека свидетельствуют об уменьшении подвижности, которая определяется рассеянием на колебаниях решетки и на интеркалированных атомах, играющих роль рассеивающих центров. Перекрытие же электронных волновых функций кобальта в пределах одного слоя менее существенно в связи с большим расстоянием между ними, определяемым параметром a элементарной ячейки Co_xTiTe_2 , и его более значительным увеличением при интеркаляции.

Таким образом, проведенные исследования и полученные результаты показывают, что, несмотря на подобие кристаллических структур различных дихалькогенидов титана, при анализе механизмов формирования физических свойств интеркалированных соединений необходимо принимать во внимание не только различия в электронном строении внедряемых атомов $3d$ -элементов, но и характерные особенности матриц, используемых для интеркалирования.

Список литературы

- [1] G. Calvarin, J. Calvarin, M. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. *Rev. Phys. Appl.* **22**, 1131 (1987).
- [2] M. Inoue, H.P. Hughes. *Adv. Phys.* **38**, 565 (1989).
- [3] T. Hibma. *Intercalation Chemistry*. Academic Press, London (1982). P. 285–313.
- [4] Yu. Tazuke, T. Takeyama. *J. Phys. Soc. Jap.* **66**, 827 (1997).
- [5] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин. *ФТТ* **42**, 11, 2029 (2000).
- [6] В.Г. Плещев, А.Н. Титов, А.В. Куранов. *ФТТ* **39**, 9, 1618 (1997).
- [7] F.R. Gamble. *J. Solid State Chem.* **9**, 358 (1974).
- [8] М.П. Шаскольская. *Кристаллография*. Высш. шк., М. (1984). С. 133.
- [9] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. *ФТТ* **42**, 9, 1567 (2000).
- [10] J.A. Wilson. *Phys. Stat. Sol. (b)* **86**, 11 (1978).