

Синтез и исследование диселенида титана, интеркалированного ферроценом и кобальтоценом

© А.Н. Титов*,****, О.Н. Суворова**, С.Ю. Кетков**, С.Г. Титова***, А.И. Меренцов****

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

** Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

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

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

E-mail: alexander.titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2005 г.)

Синтезированы моно- и поликристаллические образцы TiSe_2 , интеркалированные $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ и $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$. Магнитная восприимчивость и электросопротивление интеркалированных соединений указывают на формирование при интеркаляции примесной зоны, ширина которой зависит от температуры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-03-32944-а).

PACS: 71.20.Ps, 71.55.Ht

1. Введение

В течение последних сорока лет интерес к слоистым дихалькогенидам титана не ослабевает в связи с сильной анизотропией физических свойств этих соединений и возможностью их модернизации путем внедрения широкого круга объектов: щелочных, благородных, переходных и редкоземельных металлов; органических молекул и фрагментов кристаллической решетки монохалькогенидов простых и редкоземельных металлов. Структурной единицей дихалькогенидов титана является так называемый „сэндвич“, состоящий из гексагонального моноатомного слоя титана, координированного гексагонально упакованными слоями халькогена. Кристалл представляет собой стопку таких „сэндвичей“, разделенных широкими промежутками — ван-дер-ваальсовыми щелями, в которые и могут быть внедрены перечисленные объекты [1].

Соединения, интеркалированные переходными металлами, обладающими магнитным моментом, вызывают интерес как естественные аналоги искусственно создаваемых слоистых систем, где слои магнитного металла чередуются с немагнитными прослойками. Однако оказалось, что внедрение переходных металлов в дихалькогениды титана вызывает образование ковалентных центров Ti-M-Ti , где M — внедренный металл. Это приводит, с одной стороны, к сближению „сэндвичей“ и, следовательно, к понижению анизотропии, а с другой — к подавлению магнитного момента внедренного атома из-за обобществления его $3d$ -электронов с лигандами. Таким образом, за создание моноатомных слоев магнитного металла приходится расплачиваться потерей всех наиболее интересных свойств такого объекта [2].

Удачным выходом из этой ситуации, как представляется, может служить внедрение атомов магнитных метал-

лов, предварительно упакованных в органические молекулы, предотвращающие непосредственное перекрытие $3d$ -орбиталей титана и внедряемого металла. Такими молекулами могут быть, например, молекулы металлоценов (дициклопентадиенильные соединения металлов с общей формулой $M(\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5)_2 = \text{MCp}_2$), представляющие собой два параллельных пентагона с группами CH в вершинах и атом металла, находящийся в центре образованного этими пентагонами „бочонка“ (рис. 1) [3].

В настоящее время установлено, что металлоцены могут быть внедрены во многие слоистые материалы, включая дисульфид титана. К сожалению, большинство работ ограничивается констатацией факта внедрения.

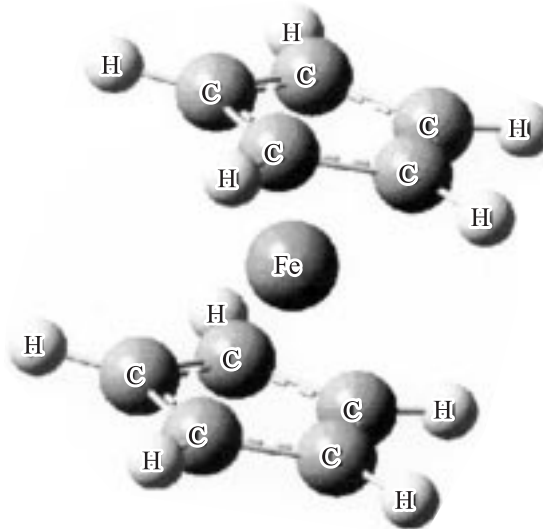


Рис. 1. Молекулярная структура ферроцена (дициклопентадиенил железа).

О самих соединениях внедрения известно крайне мало. В обзоре [4] утверждается, что внедрение металлоценов во всех случаях приводит к приблизительно одинаковому увеличению ширины ван-дер-ваальсовой щели на 5.5 Å и переносу заряда на решетку-матрицу, аналогичному наблюдаемому при интеркалировании щелочных металлов. Сравнение величины уширения ван-дер-ваальсовой щели с размерами молекулы металлоценов позволяет определить пространственную ориентацию этих молекул: плоскость пентагонов ориентирована перпендикулярно плоскости „сэндвичей“. Выполненное в работе [5] исследование показало, что внедрение металлоценов в различные слоистые материалы приводит к одинаковой или близкой стехиометрии материала, находящегося в равновесии с металлоценом (~ 0.3 молекулы металлоцена на формульную единицу решетки-матрицы). Данное обстоятельство указывает на то, что фактором, ограничивающим количество внедряемого металлоцена, являются его геометрические размеры. Это не дает возможности определить характер химической связи между внедренными молекулами и решеткой-матрицей. В то же время ясно, что наличие переноса заряда может существенно влиять на магнитный момент металлоцена $M\text{Cr}_2$.

В настоящей работе впервые выполнен синтез и исследованы проводимость и магнитная восприимчивость TiSe_2 , интеркалированного FeCr_2 и CoCr_2 , с целью установления характера химической связи между металлоорганическими молекулами и решеткой-матрицей и влияния интеркаляции на спектр носителей заряда.

2. Эксперимент

В качестве исходных компонентов для осуществления реакции интеркалирования были использованы ферроцен, полученный из коммерческих источников (Aldrich), кобальтоцен, синтезированный по известной методике [6], и диселенид титана в виде порошка и монокристаллов. Для дополнительной очистки металлоценов использовалась перекристаллизация из гексанового раствора. Методика приготовления диселенида титана и выращивания монокристаллов подробно описана в [7]. Прямое термическое интеркалирование в откачанных пирексовых ампулах оказалось возможно только для ферроцена. Удалось получить однородный интеркалированный материал после примерно месячной выдержки при 200°C в откачанной пирексовой ампуле. Более низкая температура разложения кобальтоцена не позволяет использовать такой метод. По-видимому, затрудненность реакции, несмотря на ее термодинамическую выгоду, связана с исключительными диэлектрическими свойствами этих соединений, которые затрудняют ионизацию, необходимую для образования химической связи с диселенидом титана. Данное обстоятельство указывает на то, что взаимодействие металлоцен– TiSe_2 имеет ионный или ковалентный характер, но не сводится к силам Ван-дер-Ваальса.

Для преодоления указанной трудности мы использовали для интеркалирования растворы металлоценов в тетрагидрофуране. Предполагалось, что сольватация растворителем молекул металлоцена может облегчить их ионизацию из-за увеличения диэлектрической проницаемости среды. Действительно, интеркалирование кобальтоцена в порошок TiSe_2 в этих условиях проходит чрезвычайно быстро: в течение нескольких часов цвет фиолетового диселенида титана изменяется на черный. При этом прочная прессованная таблетка превращается в мелкий порошок. Вероятно, это связано с сильными напряжениями, возникающими в решетке при внедрении столь большого объекта. Для гарантии образцы после окончания видимых изменений выдерживались в контакте с раствором в течение еще недели, а затем промывались ксилолом для растворения избытка металлоцена и высушивались в потоке азота с остаточным давлением кислорода не более 10^{-10} Торг. Ферроцен же при этих условиях совершенно не взаимодействует с TiSe_2 : даже при выдержке в течение нескольких месяцев не было обнаружено никаких следов интеркалирования.

Следует отметить, что реакция внедрения через раствор не ускоряется при повышении температуры от 20 до 60°C . Более того, скорость реакции убывает с нагревом: вместо нескольких часов при 20°C при 60°C процесс полного изменения цвета занимает 2–3 дня. Данный факт указывает на то, что основную роль в ускорении реакции играет увеличение диэлектрической проницаемости, убывающей при нагревании вследствие разрушения сольватных оболочек. Это подтверждает правильность предположения о затрудненности ионизации как причине замедления кинетических процессов и свидетельствует о переносе заряда между интеркалантом и решеткой-матрицей при внедрении.

Состав материала, находящегося в равновесии с соответствующим металлоценом, определялся методом микрозондового анализа на микроскопе JEOL-733. Атомы водорода и углерода имеют недостаточную массу для определения этим способом. Поэтому анализ осуществлялся по отношению концентраций Fe и Ti или Co и Ti. Это отношение получилось равным 0.25 ± 0.03 (вне зависимости от природы металлоцена и деталей реакции интеркалирования).

Структуры исследования были выполнены на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Магнитные измерения выполнены на SQUID-магнитометре в интервале температур 2–370 К. Сопротивление было измерено на монокристаллических образцах TiSe_2 , интеркалированных так же, как порошковые материалы. Измерения проводились четырехзондовым методом вдоль базисного слоя монокристаллов.

3. Результаты и обсуждение

Рентгенограмма TiSe_2 , интеркалированного $M\text{Cr}_2$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$), оказалась слишком сложной для однозначного индентирования. Однозначно удаётся интерпретиро-

Таблица 1. Постоянная решетки c_0 TiSe_2 и ее изменение под влиянием интеркаляции металлоценов

Материал	$c_0, \text{Å}$	$\Delta c_0, \text{Å}$
TiSe_2	6.008	
$(\text{Cr}_2\text{Co})_{0.25}\text{TiSe}_2$	11.701	5.693
$(\text{Cr}_2\text{Fe})_{0.25}\text{TiSe}_2$	11.685	5.677

Таблица 2. Эффективный магнитный момент μ_{eff} и паулиевская восприимчивость χ_0 для TiSe_2 и его интеркалатных соединений

Соединение	Интервал температур, К	μ_{eff}/μ_B	$\chi_0, 10^{-6}$ $\text{emu}/(\text{mol} \cdot \text{Oe})$
TiSe_2	> 200		8.23 [8]
CoCr_2	77–300	1.81 [10]	
FeCr_2	77–300	Диамагнитен	
$(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$	12–350	0.54	439
	2–10	0.24	1203
$(\text{FeCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$	70–350	0.45	49
	6–50	0.52	53.6
$\text{Co}_{0.25}\text{TiSe}_2$ [2]	77–350	2.3	240
$\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$ [2]	77–350	4.2	327

вать только линии семейства (001), соответствующие отражению от базисных плоскостей материала. Для этого порошок подвергался прессованию, приводящему к возникновению сильной текстуры, и использовалась дифракция от базисных плоскостей интеркалированных монокристаллов. Результаты приведены в табл. 1. Линий исходных соединений не наблюдается.

Как видно из табл. 1, интеркалирование приводит к увеличению постоянной решетки c_0 , характеризующей периодичность в направлении нормали к плоскости слоев решетки TiSe_2 . Кажется естественным связать этот факт с увеличением расстояния между „сэндвичами“ исходной решетки TiSe_2 за счет помещения туда молекул $M\text{Cr}_2$. Полученное таким образом увеличение ширины ван-дер-ваальсовой щели близко к средней величине 5.5 Å, наблюдавшейся в случае интеркалирования различных металлоценов в слоистые материалы [4].

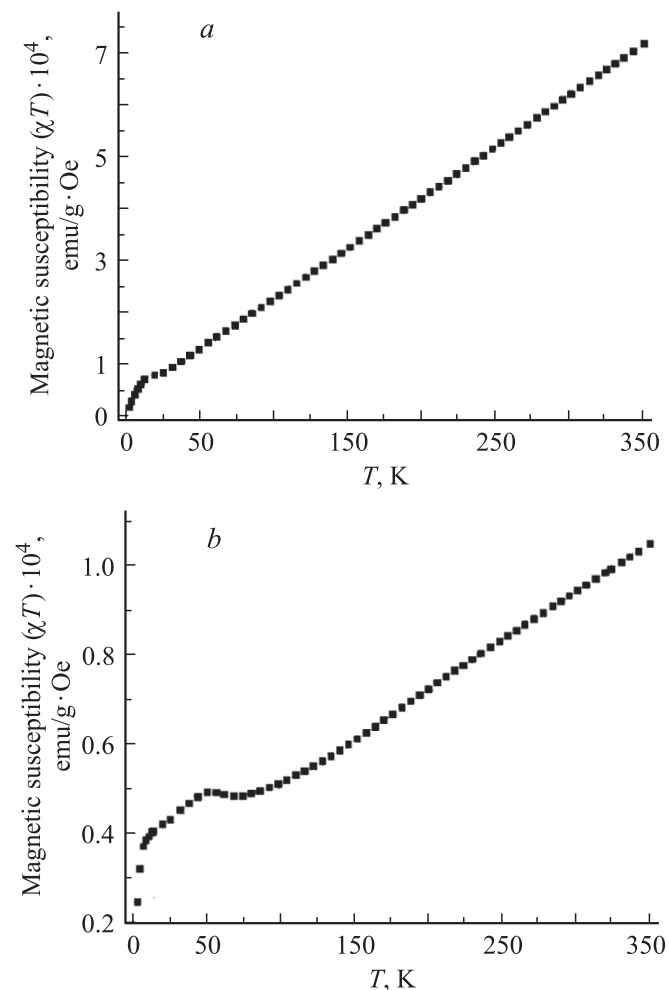
Температурная зависимость магнитной восприимчивости $(M\text{Cr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ в случае $M = \text{Fe}$ и Co аппроксимируется стандартной формулой Кюри–Вейсса

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T + \Theta}, \quad (1)$$

где χ_0 — температурно-независимая восприимчивость, Θ — парамагнитная температура Кюри, C — постоянная Кюри. Оптимизация экспериментальных данных по формуле (1) показала, что с хорошей точностью можно принять $\Theta = 0$. Это указывает на отсутствие магнитного взаимодействия в подрешетке интеркаланта и позволяет упростить выражение (1), умножив обе части на тем-

пературу T . Полученные зависимости χT как функции температуры T показаны на рис. 2. Видно, что в области температур выше 50 К для $(\text{FeCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ и 10 К для $(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ зависимость χT линейна (с изломом при более низких температурах). Температуры аномалий зависимости $\chi T(T)$ близки к температурам аномалий теплоемкости собственно FeCr_2 и CoCr_2 [8], природа которых, однако, до сих пор окончательно не установлена. Совпадение температур может указывать на изменения внутренней структуры молекул, связанной, например, с взаимной ориентацией пентаденильных колец. Параметры оптимизации χT для высокотемпературных и низкотемпературных (2–10 К для $(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ и 6–50 К для $(\text{FeCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$) интервалов суммированы в табл. 2.

Как видно из табл. 2, внедрение CoCr_2 приводит к значительному уменьшению μ_{eff} . Поскольку магнитный момент в этом материале можно связать только с атомом Co , данное обстоятельство указывает на изменение его зарядового состояния вследствие переноса заряда между молекулой и решеткой-матрицей. Само по себе это изменение не позволяет определить направление такого

**Рис. 2.** Температурная зависимость χT для $(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ (a) и $(\text{FeCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ (b).

переноса, поскольку при конфигурации кобальта $3d^7$ любое изменение его зарядового состояния обеспечит понижение магнитного момента. Однако ввиду сильной электронодонорной способности CoCr_2 и невозможности интеркаляции акцепторных объектов в дихалькогениды титана [1,4] кажется разумным предположить, что интеркаляция приводит к переносу электронов от CoCr_2 к TiSe_2 . Аналогичные рассуждения справедливы и для FeCr_2 , диамагнитная природа которого обусловлена низкоспиновым состоянием атома железа с конфигурацией $3d^6$ [9].

С этим выводом хорошо согласуется возрастание χ_0 при интеркаляции. Поскольку эта величина положительна, ее можно связать с восприимчивостью свободных электронов (паулиевская восприимчивость). Исходные FeCr_2 и CoCr_2 , являясь диэлектриками, не обнаруживают положительного температурно-независимого вклада. Ясно, что носители заряда, обеспечивающие этот вклад, могут быть пространственно локализованы только на решетке TiSe_2 . Сравнение же значений χ_0 для исходного и интеркалированного материала показывает существенное его увеличение при интеркаляции. Поскольку величина χ_0 прямо пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми $\rho(E_F)$, такое поведение указывает на резкое возрастание $\rho(E_F)$ при интеркаляции металлоценов. Простой перенос электронов в зону проводимости TiSe_2 практически не изменяет χ_0 [10]; отсюда ясно, что интеркаляция приводит к перестройке спектра носителей заряда в TiSe_2 . Аналогичный эффект наблюдался ранее при интеркаливании TiSe_2 переходными металлами [2]. Для таких материалов этот эффект связывался с формированием зоны примесных локализованных состояний, образованных гибридизацией валентных состояний примеси и $3d$ -состояний Ti решетки-матрицы [7]. Вероятно, интеркаляция FeCr_2 и CoCr_2 приводит к аналогичному эффекту с образованием ковалентных связей между молекулами и решеткой-матрицей. Это позволяет связать возрастание χ_0 при охлаждении с увеличением степени локализации примесных состояний, а изменение μ_{eff} — с вызванным этим увеличением сдвигом уровня Ферми и, следовательно, с изменением величины переноса заряда между молекулами и решеткой-матрицей.

Температурная зависимость сопротивления $(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ и $(\text{FeCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ приведена на рис. 3, *a* и *b*, сопротивление исходного TiSe_2 показано на рис. 3, *c*. Хорошо видно, что интеркаляция приводит к подавлению резистивной аномалии, наблюдающейся в исходном TiSe_2 [10] и связывающейся с переходом материала ниже 202 К в состояние с волной зарядовой плотности. Поскольку условием такого перехода является равенство концентраций электронов и дырок [11], его подавление хорошо согласуется с выводом о переносе заряда между интеркалантом и решеткой-матрицей, нарушающем этот баланс. Общий ход температурной зависимости сопротивления имеет металлический характер, что также хорошо согласуется с переносом электронов

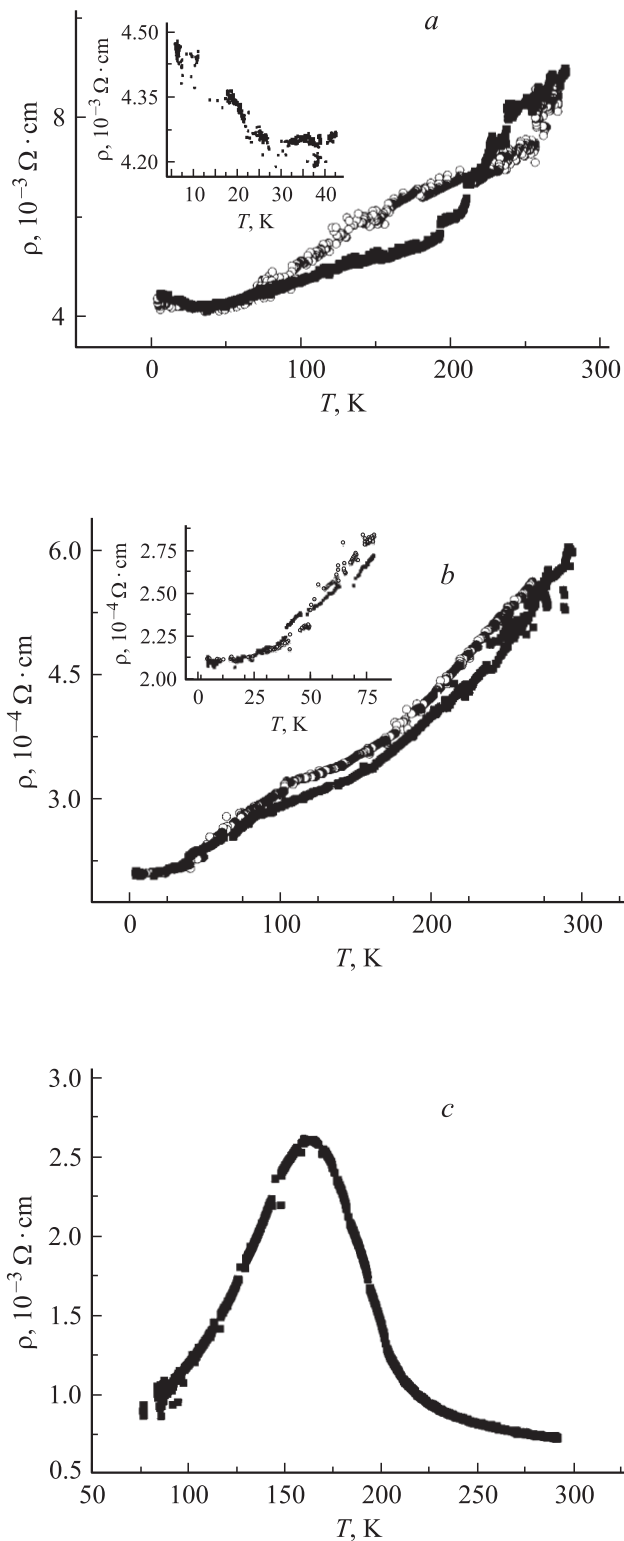


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления интеркалированных монокристаллов $(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ (*a*) и $(\text{FeCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ (*b*) и исходного TiSe_2 (*c*). На вставках — низкотемпературная часть кривых. Для $(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ охлаждение обеспечивает полупроводниковый характер сопротивления, а для $(\text{FeCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ наблюдается только небольшое уменьшение наклона зависимости. Темные символы — нагрев, светлые — охлаждение.

между интеркалантом и решеткой. Аномалии на температурной зависимости сопротивления при 150 К для $(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ и при ~ 100 К для $(\text{FeCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ близки к температурам структурных аномалий в исходных молекулах, связанных с вымораживанием вращения циклопентаденильных колец относительно оси пятого порядка [8]. Видно, что этот переход не отражается на зависимости χT и, следовательно, не связан с изменением степени ионизации молекул интеркаланта или изменением степени локализации носителей заряда. Взаимная ориентация пентагонов C_5H_5 допускает два неэквивалентных положения [3]: 1) положение, в котором группы CH расположены друг над другом; 2) положение, в котором пентагоны инвертированы. В области высоких температур вращение пентагонов приводит к тому, что оба положения становятся равновероятными. Замораживание вращения означает выбор в пользу одного из этих состояний. В окрестности перехода вращение затруднено, что, вероятно, приводит к существованию областей, соответствующих ориентациям 1 и 2. Вероятно, резистивная аномалия в этом интервале температур является результатом рассеяния носителей заряда на границах таких областей. На это указывает и наблюдающийся гистерезис температурной зависимости сопротивления в области перехода, свидетельствующий о наличии кинетических затруднений и, следовательно, о возможной пространственной неоднородности материала.

В области низких температур для обоих материалов наблюдается отклонение от металлической зависимости сопротивления. Этот эффект особенно хорошо виден для $(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$, где при охлаждении ниже ~ 30 К наблюдается полупроводниковая температурная зависимость сопротивления. Для $(\text{FeCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ этот эффект не столь ярок, однако уменьшение наклона температурной зависимости сопротивления также заметно и в этом случае. Очевидно, эти эффекты указывают на локализацию носителей заряда при охлаждении. Температуры локализации близки к температурам изломов на зависимости χT от температуры для обоих материалов. Сравнение же величины резистивного эффекта локализации с величиной изменения χ_0 для обоих материалов показывает хорошее согласие: эффект велик в случае $(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ и едва заметен для $(\text{FeCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$. Это обстоятельство позволяет связать локализацию не с открытием щели плотности состояний на уровне Ферми, а с усилением локализации примесных состояний, сопровождающимся уменьшением ширины примесной зоны. Очевидно, что это было бы невозможно в случае предполагавшегося в литературе обычного переноса электронов от интеркаланта в зону проводимости TiSe_2 .

Таким образом, температурные зависимости магнитной восприимчивости и сопротивления TiSe_2 , интеркалированного CoCr_2 и FeCr_2 , указывают на то, что интеркаляция приводит к формированию примесной зоны, которая и аккумулирует в себе электроны, переносимые от интеркалированных молекул.

4. Заключение

Как следует из приведенных данных, внедрение металлоценов в TiSe_2 сопровождается переносом заряда между интеркалантом и решеткой-матрицей. Однако этот перенос по своей природе далек от упрощенных моделей, принятых при описании процессов внедрения органических молекул в слоистые дихалькогениды [12]. Наблюдаемые свойства $(\text{CoCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ и $(\text{FeCr}_2)_{0.25}\text{TiSe}_2$ можно объяснить в рамках предположения о ковалентном характере химической связи между интеркалантом и решеткой-матрицей. Это позволяет понять наблюдаемое отсутствие связи между донорной способностью молекул и их предельной концентрацией, доступной для внедрения в заданную решетку. Действительно, эта концентрация должна определяться количеством позиций для молекул, способных образовать ковалентные связи с решеткой. Электронные же свойства такого рода интеркалатных материалов должны зависеть от состояния обеих подрешеток (интеркаланта и матрицы). Относительная легкость воздействия на металлоорганические молекулы открывает возможность влияния на состояние материала с помощью относительно слабых воздействий.

Список литературы

- [1] Intercalation chemistry / Eds M.S. Whittingham, A.J. Jacobson. Acad. Press, London (1982). 567 p.
- [2] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин. ФТТ **42**, 2029 (2000).
- [3] Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Мир, М. (1969). Т. 3. С. 162.
- [4] R.H. Friend, A.D. Yoffe. Adv. Phys. **36**, 1 (1987).
- [5] J.S.O. Evans, S.J. Price, H.V. Wong, D. O'Hare. J. Am. Chem. Soc. **120**, 1083 (1998).
- [6] R.B. King. Organometallic syntheses: transition metal compounds. Academic Press, N. Y. (1965). Vol. 1. 574 p.
- [7] A.N. Titov, A.V. Kuranov, V.G. Pleschev, Yu.M. Yarmoshenko, M.V. Yablonskikh, A.V. Postnikov, S. Plogmann, M. Neumann, A.V. Ezhov, E.Z. Kurmaev. Phys. Rev. B **63**, 035 106 (2001).
- [8] И.Б. Рабинович, В.П. Нистратов, В.И. Тельной, М.С. Шейман. Термодинамика металлоорганических соединений. Изд-во Нижегород. ун-та, Нижний Новгород (1996). С. 203.
- [9] Е.М. Шусторович, М.Е. Дяткина. ЖСХ **2**, 49 (1961).
- [10] Л.С. Красавин, А.Н. Титов, В.М. Антропов. ФТТ **40**, 2165 (1998).
- [11] J.A. Wilson. Phys. Stat. Sol. (b) **86**, 11 (1978).
- [12] D. O'Hare, W. Jaegerman, D.L. Williamson, F.S. Ohuchi, B.A. Parkinson. Inorg. Chem. **27**, 1537 (1988).