

## Влияние интеркаляции на фононный спектр дихалькогенидов титана

© А.Н. Титов, А.Н. Скоморохов\*, А.А. Титов\*\*, С.Г. Титова\*\*, В.А. Семенов\*

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

\* Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского,  
249033 Обнинск, Россия

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

E-mail: Alexander.titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 5 декабря 2006 г.)

Выполнено систематическое исследование спектров неупругого рассеяния нейтронов для интеркалатных соединений диселенида титана с общей формулой  $M_x\text{TiSe}_2$ ,  $M = \text{Cr, Fe, Ni, Ag}$ . Показано, что влияние интеркаляции на фононный спектр материала определяется в основном модификацией решетки-матрицы вследствие формирования ковалентных центров  $\text{Ti}-M-\text{Ti}$ . Установлено, что в случае попадания зоны примесных состояний на уровень Ферми возможно существенное смягчение решетки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 06-03-32900-а и 06-02-96307-р\_центр\_а) и Программы Минобрнауки РФ „Развитие научного потенциала высшей школы“ (РНП.2.1.1.6945).

PACS: 78.70.Nx, 63.20.Dj

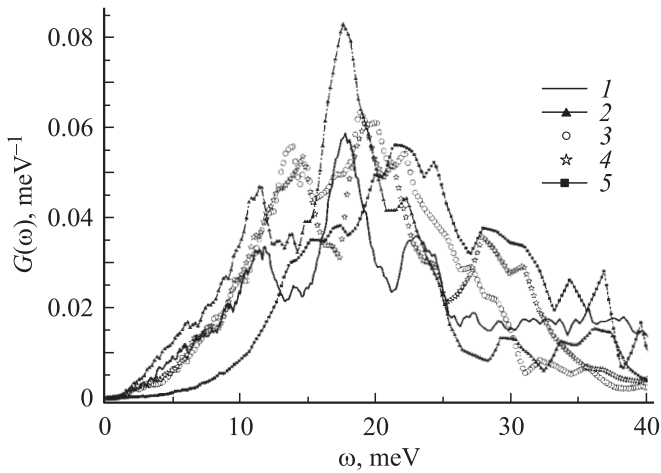
Интеркаляция дихалькогенидов титана приводит к формированию ковалентных центров, схематично описываемых как  $\text{Ti}-M-\text{Ti}$  ( $M = \text{Cr, Fe, Ni, Ag}$ ). Такие центры действуют как ловушки свободных носителей заряда, с одной стороны, и как центры деформации решетки — с другой. Это дает основание рассматривать электроны, локализованные на них, как примесные поляроны. В пользу подобной интерпретации свидетельствует отсутствие дисперсии примесных зон, несмотря на их близость к уровню Ферми (0.1–0.3 eV) [1,2]. Температурная зависимость степени локализации носителей заряда, захваченных центрами  $\text{Ti}-M-\text{Ti}$ , качественно совпадает с теоретически предсказываемой для поляронов [3], демонстрируя проводимость металлического типа в области высоких температур (выше температуры термического распада поляронов) и в области низких температур (режим тяжелых поляронов) наряду с областью активационной зависимости при промежуточных температурах вблизи минимума проводимости (режим локализованных поляронов). Расхождение с теорией заключается в том, что, согласно теоретическим представлениям, смена режима происходит плавно, тогда как экспериментально установлено, что изменение режима сопровождается фазовым переходом первого рода [4]. Этот эффект удалось объяснить наличием обратной связи между степенью локализации поляронов и упругостью решетки, связанной с влиянием плотности состояний на уровне Ферми на диэлектрическую проницаемость материала. Возрастание плотности состояний на уровне Ферми при повышении степени локализации может обеспечить усиление экранирования электронами проводимости межатомных взаимодействий и, следовательно, смягчение решетки. С другой стороны, поскольку

степень локализации поляронов увеличивается с ростом деформации, возникает положительная обратная связь: усиление локализации облегчает ее дальнейший рост.

Проблема, однако, заключается в том, что до сих пор отсутствуют удовлетворительные экспериментальные доказательства влияния степени локализации поляронов на упругость решетки. Наблюдавшийся в [5] рост амплитуды тепловых колебаний при переходе в режим локализованных поляронов в  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$ , к сожалению, не может являться убедительным, поскольку амплитуды тепловых колебаний определяются из анализа интенсивности дифракционных линий, в которые вносит вклад не только динамическая, но и статическая дефектность.

Наиболее прямым и непротиворечивым методом установления наличия такого влияния является метод неупругого рассеяния нейтронов, позволяющий получить плотность фононных состояний  $G(\omega)$ . Сравнение  $G(\omega)$  для исходного материала ( $\text{TiSe}_2$ ) и его соединений с металлами, приводящими к формированию центров локализации с различной энергией связи, позволяет установить характер влияния полярного состояния носителей заряда на фононный спектр материала и, следовательно, его упругие постоянные.

В качестве объектов исследования были выбраны материалы с общей формулой  $M_{0.25}\text{TiSe}_2$ ,  $M = \text{Cr, Fe, Ni, Ag}$ . Такое содержание интеркаланта является предельным, при котором внедренные атомы можно рассматривать как независимые: увеличение содержания интеркаланта сверх  $x = 0.25$  приводит к его упорядочению [6] и существенной модификации фононного спектра материала, что затрудняет сравнение его со спектром исходного  $\text{TiSe}_2$ . Эксперимент по неупругому рассеянию нейтронов был выполнен на спектрометрах



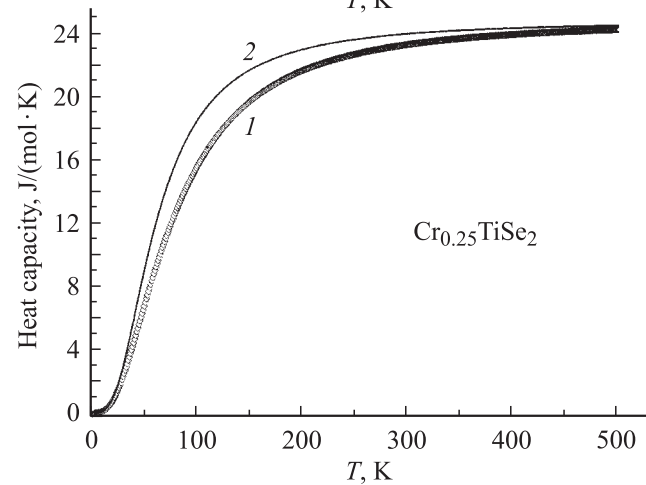
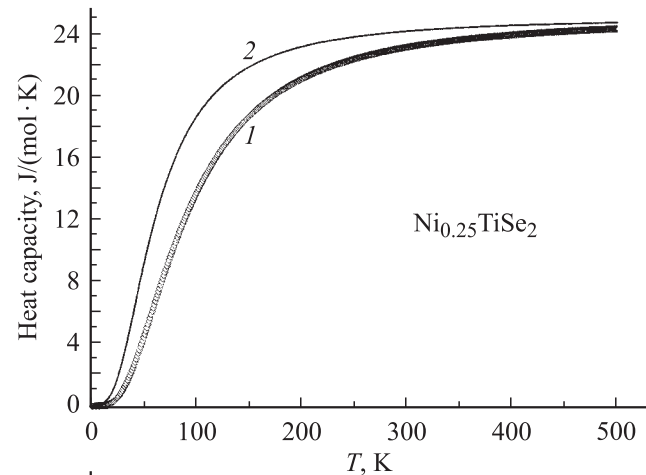
**Рис. 1.** Плотность фононных состояний  $M_{0.25}\text{TiSe}_2$ :  $\text{TiSe}_2$  (1),  $M = \text{Ag}$  (2),  $\text{Fe}$  (3),  $\text{Cr}$  (4),  $\text{Ni}$  (5), рассчитанная из спектров неупругого рассеяния нейтронов.

DIN-2PI (ОИЯТ, Дубна). Измерения проводились с падающей энергией нейтронов 11.8 meV при комнатной температуре. Энергетическое разрешение в упругой линии составляло 0.8 meV. Рассеянные на образце нейтроны регистрировались  $^{153}\text{Ne}$ -детекторами в интервале углов  $28\text{--}134^\circ$ . Измерения фона и ванадия для калибровки детекторов проводились в тех же условиях. При обработке спектров были учтены поправки на многофононное рассеяние и поглощение нейтронов. Результирующие спектры приведены на рис. 1. Хорошо видно, что форма фононного спектра в целом сохраняется, демонстрируя наличие трех главных хорошо различимых пика, положение которых зависит от природы интеркаланта.

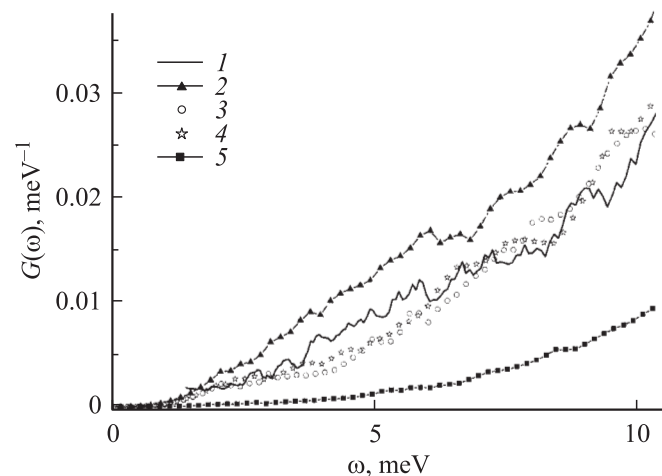
Типичные зависимости теплоемкости, рассчитанные из  $G(\omega)$ , показаны на рис. 2. Эти материалы выбраны потому, что имеются экспериментальные данные прямого измерения теплоемкости для этих систем [7]. Экспериментальная зависимость теплоемкости аппроксимировалась в рамках модели Дебая. Так же как и при непосредственном измерении, оказалось, что не удается точно аппроксимировать экспериментальные данные в рамках этой модели с постоянной характеристической температурой  $\Theta_D$ . Отклонение описывалось в предположении температурной зависимости величины  $\Theta_D$ . Отсутствие такой зависимости наблюдалось только в области предельно низких температур  $T \leq 10\text{ K}$ . По-видимому,  $\Theta_D$ , полученная в пределах этого температурного интервала, и может рассматриваться в качестве характеристической температуры, характеризующей общую жесткость решетки.

Представляется, что изменение жесткости решетки при интеркаляции может быть связано со следующими причинами: 1) утяжелением решетки из-за внедрения дополнительных атомов; 2) описанным выше экранированием межатомных связей локализованными электронами; 3) общей деформацией решетки типа объемного

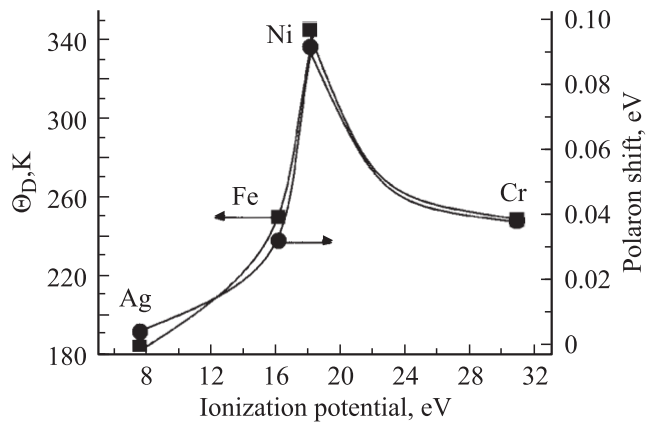
сжатия, вызванной формированием ковалентных связей между интеркалантом и решеткой-матрицей. Качественное представление о природе доминирующего эффекта можно получить из приведенной на рис. 3 зависимости



**Рис. 2.** Типичные температурные зависимости теплоемкости, рассчитанные по плотности фононных состояний. 1 — эксперимент, 2 — аппроксимация в рамках модели Дебая.



**Рис. 3.** Низкоэнергетический край зависимости  $G(\omega)$  для интеркалатных соединений. Обозначения те же, что на рис. 1.



**Рис. 4.** Температура Дебая  $\Theta_D$ , полученная из спектров неупругого рассеяния нейтронов, и величина поляронного сдвига, рассчитанная по энергии деформации решетки при формировании поляронов [8], как функции потенциала ионизации интеркаланта.

низкочастотного края  $G(\omega)$  для материалов с различным интеркалтантом.

Легко видеть, что зависимости  $G(\omega)$  для  $\text{TiSe}_2$ ,  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$  и  $\text{Cr}_{0.25}\text{TiSe}_2$  практически совпадают, несмотря на утяжеление решетки при внедрении железа и хрома. С другой стороны, зависимость для  $\text{Ni}_{0.25}\text{TiSe}_2$  проходит существенно ниже, несмотря на близость масс переходных металлов и одинаковое их содержание в материале. Очевидно, что причиной такого различия может служить только разница в величине деформации решетки типа сжатия при интеркаляции, достигающая в  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$  наибольшего значения.

Как показано ранее [8], величина деформации сжатия определяется энергией связи поляронной зоны, которая в свою очередь зависит от потенциала ионизации интеркалированной примеси. Следовательно, общее изменение жесткости решетки вследствие интеркаляции и  $\Theta_D$ , как ее количественной меры, должно являться функцией потенциала ионизации интеркаланта. Зависимость  $\Theta_D$  от потенциала ионизации примеси приведена на рис. 4 вместе с поляронным сдвигом — выигрышем в энергии электронов при формировании поляронов, характеризующим работу деформации решетки типа сжатия.

Хорошо видно совпадение зависимостей  $\Theta_D$  и величины поляронного сдвига. Следовательно, основной вклад в изменение упругости решетки при интеркаляции вносит деформация решетки при формировании центров локализации носителей заряда поляронного типа. С другой стороны, из рис. 3 видно, что наиболее мягкой решетка является в случае внедрения серебра, когда величина поляронного сдвига близка к нулю. Низкочастотный край зависимости  $G(\omega)$  проходит даже левее, нежели для исходного  $\text{TiSe}_2$ , а полученное значение  $\Theta_D$  составляет 196 K для  $\text{Ag}_{0.25}\text{TiSe}_2$  против 221 K для  $\text{TiSe}_2$ . Таким образом, интеркаляция серебром приводит к смягчению решетки. Причиной тому может служить как большая

масса серебра по сравнению с переходными металлами, так и наименьшая энергия связи поляронной зоны, обеспечивающая совпадение ее с уровнем Ферми [9]. Последнее означает, что смягчение может являться следствием экранировки электронами примесной поляронной зоны межатомных взаимодействий. То обстоятельство, что эффект утяжеления решетки не являлся сколько-нибудь значимым для случая остальных металлов, заставляет связать наблюдаемое смягчение решетки с эффектом экранирования.

Представленные результаты ясно показывают, что эффект влияния увеличения плотности состояний на уровне Ферми при локализации носителей заряда в форме поляронов маскируется сопутствующей этому процессу деформацией решетки типа сжатия. Отчетливо эффект экранирования может наблюдаться только в случае пренебрежимо слабой деформации, соответствующей малым энергиям связи поляронной зоны.

## Список литературы

- [1] T.V. Kuznetsova, A.N. Titov, Yu.M. Yarmoshenko, E.Z. Kurmaev, A.V. Postnikov, V.G. Pleschchev, B. Eltner, G. Nikolay, D. Ehm, S. Schmidt, F. Reinert, S. Huefner. *Phys. Rev. B* **72**, 085 418 (2005).
- [2] 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).
- [3] Ю.А. Фирсов. Поляроны. Наука, М. (1975). 344 с.
- [4] A.N. Titov, Yu.M. Yarmoshenko, S.G. Titova, L.S. Krasavin, M. Neumann. *Physica B* **328**, 108 (2003).
- [5] D.O. Shorikov, A.N. Titov, S.G. Titova, B.P. Tolochko. *NIM A* **470**, 215 (2001).
- [6] Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouanjiou, M. Danot, J. Rouxel. *J. Solid State Chem.* **17**, 9 (1976).
- [7] N.Y. Baranov, K. Inoue, V.I. Maksimov, A.S. Ovchinnikov, V.G. Pleschov, A. Podlesnyak, A.N. Titov, N.V. Toporova. *J. Phys.: Cond. Matter.* **16**, 9243 (2004).
- [8] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. *ФТТ* **42**, 1567 (2000).
- [9] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. *ФТТ* **42**, 425 (2000).