

Структурные характеристики и физические свойства диселенида титана, интеркалированного марганцем

© В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов

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

E-mail: Valery.Pleshov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 1 июня 2001 г.)

Экспериментально исследованы концентрационные и температурные зависимости структурных параметров, а также электрических и магнитных свойств диселенида титана, интеркалированного марганцем. Показано, что характер влияния марганца на свойства соединений при его внедрении между слоями Se–Ti–Se существенно отличается от влияния других $3d$ -элементов. Интерпретация полученных результатов дается с учетом особенностей электронного строения марганца.

Работа выполнена при поддержке US CRKF — Civilian Reseach & Development Foundation — (грант N REC-005).

При изучении физических свойств низкоразмерных соединений заметное внимание уделяется интеркалированным соединениям на основе дихалькогенидов титана, имеющих гексагональную структуру типа CdI_2 . Исходные матрицы для интеркалирования TiS_2 , $TiSe_2$, $TiTe_2$ имеют слоистую атомную структуру, образуя структурные блоки TiX_2 , слабо связанные между собой. Межслоевое расстояние между этими блоками увеличивается при переходе от TiS_2 к $TiTe_2$ [1], изменяя тем самым степень двумерности кристаллической решетки и анизотропию физических свойств. Внедренные (интеркалированные) атомы могут образовывать упорядоченные цепочки и слои между этими блоками в зависимости от их концентрации. Особый интерес представляют такие соединения, в которых в качестве атомов интеркалянта служат переходные элементы. Наличие магнитных моментов $3d$ -элементов позволяет получать слоистые магнетики с магнитными слоями атомного масштаба. При исследовании таких соединений на основе TiS_2 [2,3] и $TiSe_2$ [4–8] получены самые разные магнитные состояния, включая и магнитоупорядоченные. В работах [5,7] при интеркалировании диселенида титана атомами различных $3d$ -элементов были отмечены некоторые общие закономерности изменения структурных параметров и физических свойств и показана роль электронного строения этих элементов в формировании физических свойств таких материалов. В этом ряду практически не изучены соединения, содержащие в качестве интеркалянта марганец, хотя по своим электронным характеристикам марганец значительно отличается от других элементов группы железа.

В настоящей работе впервые проведено комплексное исследование структурных характеристик, магнитных и электрических свойств диселенида титана, интеркалированного марганцем в широком диапазоне концентраций.

1. Эксперимент

Образцы Mn_xTiSe_2 ($0 < x \leq 0.5$) были синтезированы методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. В качестве исходных материалов служили иодидный титан, селен марки ОСЧ и металлический марганец чистотой 99.98%. На первом этапе синтеза было приготовлено соединение TiS_2 , служившее матрицей для последующего интеркалирования, на втором — непосредственно образцы исследуемой системы Mn_xTiSe_2 . После каждого этапа полученные препараты прессовались в таблетки и подвергались гомогенизационному отжигу при температуре $900^\circ C$ в течение 150 часов.

Рентгенофазовый анализ и определение параметров элементарной ячейки производились на дифрактометре ДРОН-3М. Были установлены однофазность и объемная однородность полученных образцов по составу. Исследования электропроводности проводились стандартным четырехзондовым методом на спеченных образцах цилиндрической формы диаметром 4 и длиной 16 mm. При измерениях термоэдс поддерживался постоянный градиент температуры по длине образца, равный 10 K.

Измерения магнитной восприимчивости осуществлялись методом Фарадея на магнитных весах с автоматической компенсацией.

Исследование структурных характеристик производилось при комнатной температуре, а измерения физических свойств — в интервале температур 80–300 K.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как следует из рис. 1, где представлена концентрационная зависимость параметра c элементарной ячейки образцов Mn_xTiSe_2 , внедрение атомов марганца между структурными блоками Se–Ti–Se приводит к разрыхлению кристаллической структуры в направлении гекса-

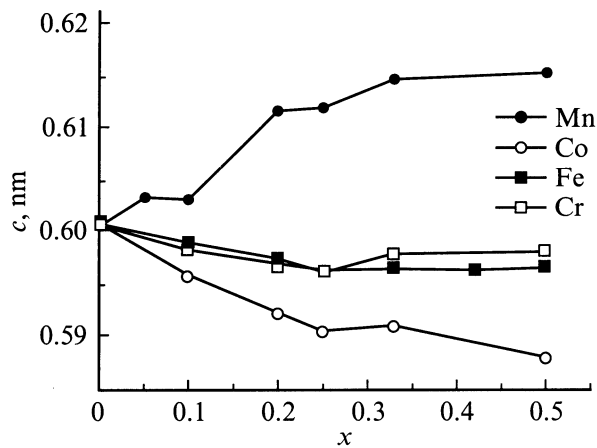


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра c элементарной ячейки соединений M_xTiSe_2 ($M = Cr, Fe, Mn, Co$).

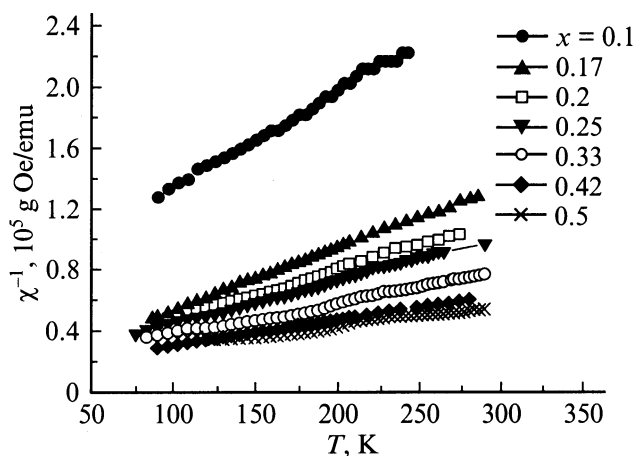


Рис. 2. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости соединений Mn_xTiSe_2 с различным содержанием марганца.

гональной оси. Это резко контрастирует с поведением аналогичных систем M_xTiSe_2 , в которых в качестве интеркалянта используются атомы других $3d$ -металлов. На рис. 1 в качестве примера также приведены зависимости $c(x)$ для M_xTiSe_2 ($M = Cr, Co$ и Fe) по данным работы [7]. Сжатие решетки в направлении оси c при внедрении атомов этих металлов в ван-дер-ваальсову щель объяснялось образованием ковалентных связей между интеркалированными атомами d -металла и слоями $Se-Ti-Se$. Кроме того, поскольку была обнаружена корреляция между величиной эффективного магнитного момента внедренного атома и параметром c , было сделано заключение об участии d -электронов внедренных атомов в формировании таких связей [7].

Что касается параметра a , то характер его изменения с увеличением концентрации интеркалянта оказался одинаковым для всех исследованных систем, интеркалированных $3d$ -элементами. Было обнаружено моно-

тонное увеличение a с ростом x . В связи с этим можно предположить, что отличие в поведении кристаллической структуры Mn_xTiSe_2 при увеличении содержания интеркалянта от аналогичных систем с другими внедренными $3d$ -металлами кроется в особенности электронного строения марганца, а именно в том, что он обладает наполовину заполненной $3d$ -оболочкой и, следовательно, сферически симметричным распределением $3d$ -электронной плотности. Последнее является, по-видимому, основным фактором, который в данном случае ограничивает возможность образования дополнительных ковалентных связей между $Se-Ti-Se$ слоями и в результате не приводит к уменьшению расстояния между ними в отличие от других систем M_xTiSe_2 , где атомы-интеркалянты обладают $3d$ -электронной оболочкой, заполненной менее (Cr) или более (Fe, Co) чем на половину.

Как и следовало ожидать, внедрение атомов марганца в матрицу $TiSe_2$, обладающую парамагнетизмом Паули [9], приводит к значительному росту магнитной восприимчивости соединений и изменению ее поведения с температурой. Зависимости обратной восприимчивости χ^{-1} от температуры для соединений Mn_xTiSe_2 , представленные на рис. 2, удовлетворительно описываются выражением для кюри-вейссовского парамагнетика с учетом температурно-независимого вклада

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta_p} \quad (1)$$

При аппроксимации экспериментальных зависимостей $\chi(T)$ были получены значения χ_0 . Рассчитанные с учетом этих данных значения эффективного магнитного момента Mn в соединениях Mn_xTiSe_2 оказались несколько ниже величины (рис. 3), характерной для высокоспинового состояния свободного иона Mn^{2+} ($\mu_{eff} = 5.92 \mu_B$). Этот факт, а также немонотонный характер концентрационной зависимости μ_{eff} в исследуемых соединениях указывают, на наш взгляд, на возможность частичной делокализации d -электронов, которая изменяется в зависимости от концентрации внедренных атомов. Результатом

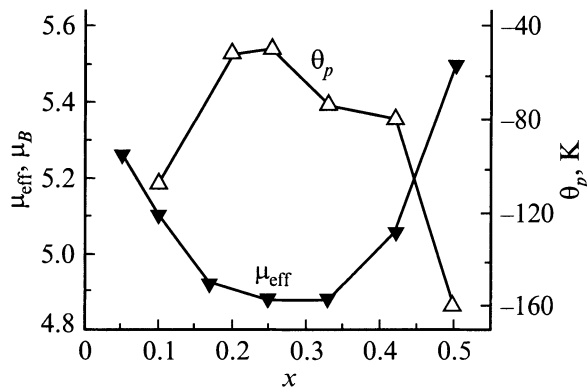


Рис. 3. Зависимости эффективного магнитного момента марганца μ_{eff} и парамагнитной температуры Θ_p от содержания марганца в Mn_xTiSe_2 .

такой делокализации может быть образование гибридных связанных состояний, как это было показано для материалов на основе дисульфида титана [10] и использовано для интерпретации полученных результатов по исследованию интеркалированных диселенидов титана [5,7]. Поскольку корреляции между характером концентрационных зависимостей $\mu_{\text{eff}}(x)$ и $c(x)$ не наблюдается, уменьшение μ_{eff} на начальных стадиях интеркаляции марганцем, скорее всего, не является результатом установления ковалентных связей со слоями TiSe_2 , как при интеркалировании железом, хромом и кобальтом. Причина этого, как отмечалось выше, по-видимому, заключается в особенности электронного строения марганца.

Для всех исследованных соединений получены отрицательные значения парамагнитных температур Кюри (рис. 3), что указывает на преобразование антиферромагнитного обменного взаимодействия между локализованными магнитными моментами марганца. Учитывая имеющиеся данные по соединениям Mn_xTiSe_2 , интеркалированным другими $3d$ -металлами [4,7], можно предположить, что в системе Mn_xTiSe_2 при низких температурах также возможно существование различных магнитных состояний: от спин-стекольного при малых концентрациях марганца до магнитоупорядоченного при больших концентрациях. Обращает на себя внимание немонотонная концентрационная зависимость парамагнитной температуры Кюри исследованных соединений. Если считать, что обменное взаимодействие между локализованными моментами марганца осуществляется через электроны проводимости и носит косвенный характер, немонотонность зависимости $\Theta_p(x)$ может отражать изменения в электронном спектре соединений при увеличении содержания интеркалянта.

Температурно-независимый вклад χ_0 в (1), включающий в себя диамагнитный вклад заполненных электронных оболочек и парамагнетизм коллективизированных электронов (парамагнетизм Паули), имеет положительный знак и возрастает при увеличении содержания марганца. Подобную зависимость можно связать только с изменением плотности электронных состояний, так как диамагнитная составляющая определяется главным образом заполненными электронными оболочками TiSe_2 и заметным образом изменяться не может.

Наряду с исследованием магнитных свойств нами проведены измерения электросопротивления (ρ) и термоэдс для всех синтезированных образцов. Для всех составов наблюдался линейный рост электросопротивления по мере повышения температуры (рис. 4), что характерно для металлического состояния и указывает на преимущественно фоновый механизм рассеяния носителей заряда. Рис. 5 демонстрирует изменение электросопротивления соединений Mn_xTiSe_2 , измеренного при температуре 273 К, с увеличением содержания марганца. Здесь же для сравнения приведены подобные зависимости для соединений, интеркалированных другими d -металлами [7]. Видно, что внедрение железа, кобальта и хрома приводит

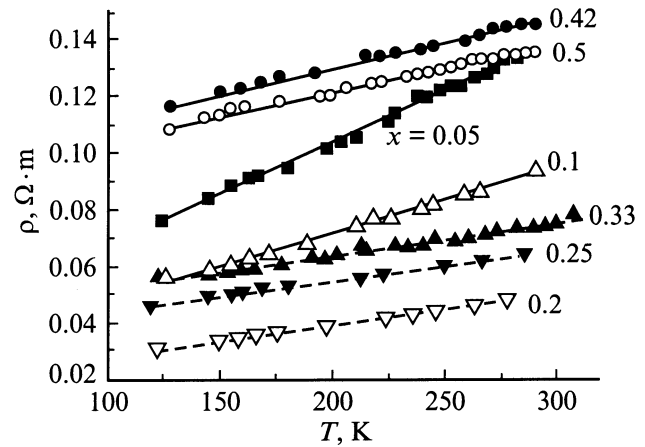


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электросопротивления соединений Mn_xTiSe_2 .

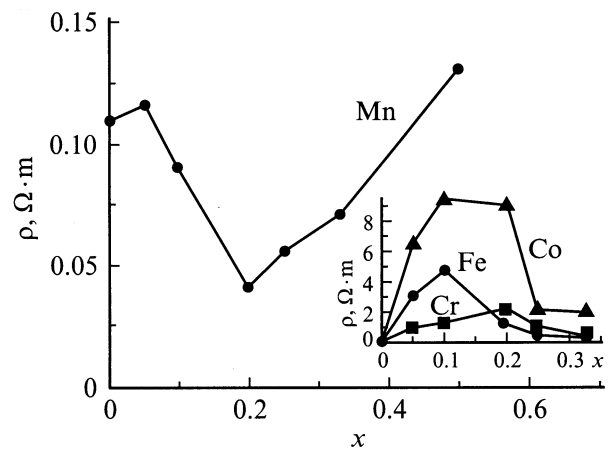


Рис. 5. Зависимость электросопротивления образцов Mn_xTiSe_2 от содержания марганца при $T = 273$ К. На вставке: концентрационные зависимости электросопротивления диселенида титана, интеркалированного хромом, железом и кобальтом.

к уменьшению электропроводности по сравнению с проводимостью TiSe_2 ($\sigma \cong 10 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [11], в то время как при интеркалировании марганцем наблюдается противоположный эффект. Характерной является корреляция концентрационных зависимостей электросопротивления и эффективного магнитного момента, что позволяет предполагать, что делокализованные d -электроны марганца принимают участие в проводимости. Было также получено, что температурные зависимости коэффициента Зеебека отличаются для образцов с различной концентрацией марганца (рис. 6). Для составов с $x = 0.05$ и 0.1 коэффициент Зеебека, имея положительный знак при низких температурах, уменьшается по абсолютной величине и даже изменяет знак на противоположный. Для остальных образцов коэффициент Зеебека сохраняет положительный знак и увеличивается при повышении температуры.

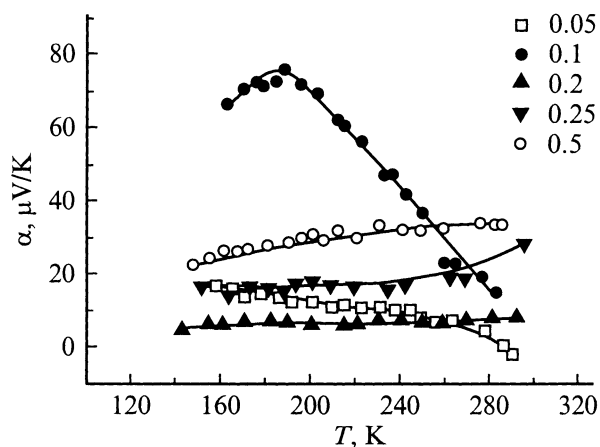


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициента термоэдс при различном содержании марганца в Mn_xTiSe_2 .

Совокупность полученных данных показывает, что при малых концентрациях марганца, когда его раствор в диселениде титана может считаться разбавленным, одновременное уменьшение μ_{eff} и ρ может быть обусловлено увеличивающимся вкладом в перенос заряда s - и d -электронов, вносимых в кристаллическую решетку матрицы с атомами марганца. На этом этапе интеркаляции поведение кинетических характеристик может быть описано в рамках модели "жесткой зоны". На одновременное участие в проводимости дырок и электронов указывает отмеченный выше характер температурной зависимости коэффициента Зеебека для малых концентраций марганца. В области концентраций $x > 0.2$ происходит возрастание ρ , несмотря на формально увеличивающуюся концентрацию носителей заряда, что может быть следствием качественного изменения электронного спектра кристалла, приводящего к заметной локализации d -электронов в узкой примесной зоне. Такой вывод независимо подтверждается возрастанием эффективных магнитных моментов и поведением коэффициента Зеебека в этой области концентраций марганца, а также возрастанием χ_0 , отражающим увеличение плотности состояний на уровне Ферми.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что особенности электронного строения атомов марганца, характеризующиеся сферической симметрией распределения $3d$ -электронной плотности, отсутствием орбитального магнитного момента и спин-орбитального взаимодействия, играют важную роль в формировании физических свойств данного класса квазидвумерных материалов. Интеркалирование диселенида титана марганцем приводит к существенному различию в поведении структурных характеристик и физических свойств по сравнению с интеркалированием другими $3d$ -элементами. Можно также заключить, что внедрение различных $3d$ -элементов может приводить как к уменьшению (в случае Co, Cr, Fe), так и к увеличению (в случае Mn) степени двумерности кристаллической решетки.

Список литературы

- [1] T. Hibma. Intercalation Chemistry. Academic Press, London (1982). P. 285.
- [2] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. Adv. Phys. **38**, 565 (1989).
- [3] M. Koyano, M. Suezava, H. Watanabe, M. Inoue. J. Phys. Soc. Japan **63**, 1114 (1994).
- [4] G. Calvarin, J. Calvarin, M. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. Rev. Phys. Appl. **22**, 10, 1131 (1987).
- [5] Yu. Tazuke, T. Takeyama. J. Phys. Soc. Japan **66**, 3, 827 (1997).
- [6] В.Г. Плещев, А.Н. Титов, А.В. Куранов. ФТТ **39**, 9, 1618 (1997).
- [7] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин. ФТТ **42**, 11, 2029 (2000).
- [8] V.G. Pleshov, N.V. Baranov, A.N. Titov, K. Inoue, M.I. Bartashevich, T. Goto. Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism". Abstract. Ekaterinburg, Russia (2001). P. 362.
- [9] P. Klipshtein, R. Friend. J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 2713 (1984).
- [10] T. Yamasaki, N. Suzuki, K. Motizuki. J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 395 (1987).
- [11] J.A. Wilson. Phys. Stat. Sol. (b) **86**, 11, 11 (1978).