

Определение величины поляронного сдвига интеркалатных соединений на основе диселенида титана

© А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин*, С.Г. Титова**

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

* Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

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

E-mail: alexander.titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2000 г.)

Постоянные решетки TiSe_2 изучены в зависимости от концентрации внедренного металла различной валентности и внешнего давления. Определены энергии деформации и величины поляронного сдвига, возникающие при интеркаляции TiSe_2 металлами различной валентности. Показано, что положение поляронной зоны линейно понижается с увеличением потенциала ионизации интеркалированной примеси.

Настоящая работы поддержана РФФИ (грант № 98-03-3265а) и Министерством образования РФ (грант № 97-0-7.1-169).

Интеркаляция слоистых дихалькогенидов титана в ряде случаев приводит к локализации носителей заряда в форме поляронов малого радиуса [1]. Влияние этого фактора на вид фазовой диаграммы сводится к ограничению области устойчивости однофазного состояния выполнением условия [2]: $(E_d - \mu) < 0$, E_d — энергия, соответствующая центру поляронной зоны; μ — химической потенциал электронов (уровень Ферми). В случае интеркалирования дихалькогенидов титана серебром однофазное состояние образуется только при достижении некоторой критической величины концентрации донорной примеси, при которой центр поляронной зоны оказывается лежащим под уровнем Ферми. В случае же интеркалирования металлами с большей валентностью однофазное состояние стабильно при любых, сколь угодно малых, концентрациях интеркаланта. Это указывает на то, что поляронная зона в таких материалах расположена ниже уровня Ферми исходного соединения. Об этом же свидетельствуют рентгеноспектральные данные, имеющиеся для части из указанных соединений [3]. Это обстоятельство позволяет предположить, что фактором, определяющим положение поляронной зоны, является кулоновское взаимодействие электронов проводимости и ионизированной примеси. Тогда в качестве параметра, определяющего положение поляронной зоны, кажется разумным выбрать потенциал ионизации примеси в экспериментально установленном валентном состоянии при использовании одного и того же исходного соединения-матрицы. Величина поляронного сдвига при этом может быть оценена [4] по экспериментально определяемой величине искажений решетки при образовании полярона, если известны значения упругих констант.

Структура TiSe_2 относится к структурному типу CdI_2 (пространственная группа $P3m1$), элементарная ячейка содержит одну формульную единицу. Атомы титана образуют плоские гексагональные сетки, занимая половину

октаэдрических пустот гексагональной плотной упаковки, образованной атомами селена. Интеркалированные атомы располагаются в свободных октаэдрических пустотах, расположенных на середине расстояния между двумя атомами титана вдоль направления нормали к плоскости титановых сеток. Внедрение переходных металлов в диселенид титана приводит к линейной зависимости параметров элементарной ячейки от содержания примеси без изменения пространственной группы при не слишком больших концентрациях интеркаланта [5,6], соответствующих области разбавленного твердого раствора, когда атомы примеси можно рассматривать как изолированные. Такая зависимость может рассматриваться как результат замещения центров Ti-V-Ti (V — вакансия), на Ti-M-Ti (M — интеркалант), имеющих различные характерные размеры. Отклонение от линейного хода при $x > 0.25$, где x — содержание интеркаланта, связано с достижением порога протекания по полям искажений в решетке-матрице вокруг центров, содержащих примесь [7]. Таким образом, размеры центра, деформированного из-за интеркаляции, могут быть определены из концентрационной зависимости постоянных решетки в диапазоне содержания интеркаланта $0 < x < 0.25$.

Настоящая работа посвящена определению величины поляронного сдвига диселенида титана, интеркалированного различными металлами. Использование одного исходного материала позволяет вести отсчет положения поляронной зоны от его уровня Ферми. Для нахождения энергетических затрат, связанных с деформацией при интеркалировании, использована барическая зависимость постоянных решетки, полученная рентгенографически.

Образцы для рентгеновских исследований были получены стандартным методом ампульного синтеза из элементов. Подробности синтеза и аттестации материала описаны в [8]. После приготовления и аттестации материалы M_xTiSe_2 , $M = \text{Cr, Fe, Co}$ подвергали

Характеристические размеры кластера Ti–M–Ti, рассчитанные из линейного участка ($x < 0.25$, x — содержание интеркаланта) концентрационной зависимости параметров решетки

Кластеры	c_0	a_0
Ti–V–Ti (TiS ₂)	6.008	3.540
Ti–Ag–Ti (Ag _x TiSe ₂) [11]	6.008	3.540
Ti–Ti–Ti (Ti _x TiSe ₂) [5]	5.953	3.552
Ti–Cr–Ti (Cr _x TiSe ₂)	5.875	3.598
Ti–Fe–Ti (Fe _x TiSe ₂) [6]	5.876	3.663
Ti–Fe–Ti (Fe _x TiSe ₂)	5.837	3.638
Ti–Ni–Ti (Ni _x TiSe ₂) [6]	5.611	3.584
Ti–Co–Ti (Co _x TiSe ₂) [6]	5.583	3.594
Ti–Co–Ti (Co _x TiSe ₂)	5.608	3.579

закалке от 850°C для предотвращения упорядочения интеркаланта и устранения возможного влияния этого фактора на величину постоянных решетки. Рентгеновская съемка проводилась на аппарате ДРОН-3М, Cu K_α-излучение. Параметры решетки рассчитывались с точностью $\Delta a_0 = 0.001$, $\Delta c_0 = 0.002$ Å. Результаты приведены на рис. 1 вместе с имеющимися литературными данными. Рентгендифракционное исследование сжимаемости TiSe₂ было выполнено в квазигидростатическом режиме в камере высокого давления с алмазными наковальнями (диаметр рабочей поверхности 0.6 mm), позволяющей получать давления до 20 GPa [10]. Использовался рентгеновский аппарат RIGACU R200 (Mo K_α, графитовый монохроматор, трубка с вращающимся анодом). Для калибровки величины приложенного к образцу давления использовали кристаллы рубина и NaCl. Точность определения давления ± 0.2 GPa, точность определения постоянных решетки $\Delta a_0 = 0.005$, $\Delta c_0 = 0.01$ Å.

Хорошее согласие наших и литературных данных (рис. 1), наблюдающееся для систем Co_xTiSe₂ и Fe_xTiSe₂ указывает, по-видимому, на незначительность влияния упорядочения примеси на величину постоянной решетки. Характеристические размеры центров, вычисленные по данным рис. 1 в области концентраций интеркаланта $x < 0.25$, приведены в таблице.

Результаты исследования барических зависимостей параметров решетки TiSe₂ представлены на рис. 2. Рассчитанные по этим данным сжимаемости в направлениях a_0 и c_0 составили соответственно $2.51 \cdot 10^{-12}$ и $1.53 \cdot 10^{-11}$ Pa⁻¹. Это близко к аналогичным величинам для изоструктурного TiS₂, для которого соответствующие величины, рассчитанные по данным работы [12], составляют в полупроводниковой области $4.07 \cdot 10^{-12}$ и $1.46 \cdot 10^{-11}$ Pa⁻¹ и в полуметаллической области давлений $3.32 \cdot 10^{-12}$ и $0.632 \cdot 10^{-11}$ Pa⁻¹. По-видимому, некоторый рост сжимаемости в направлении, нормальном к базисной плоскости, в TiSe₂ по сравнению с TiS₂ можно объяснить увеличением ширины ван-дер-ваальсовой щели в первом материале.

Энергия деформации решетки из-за образования полярона составляет $\gamma_c(\Delta c_0)^2$, где Δc_0 — деформация при образовании центра Ti–M–Ti, а γ_c — обратная сжимаемость в направлении c_0 . Рассчитанная таким образом энергия деформации (поляронный сдвиг) для случая внедрения в TiSe₂ различных металлов приведена на рис. 3 в зависимости от потенциала ионизации примеси в экспериментально установленном (для Ag, Cr, Fe, Co, Ti), или наиболее вероятном, (для Ni) валентном состоянии.

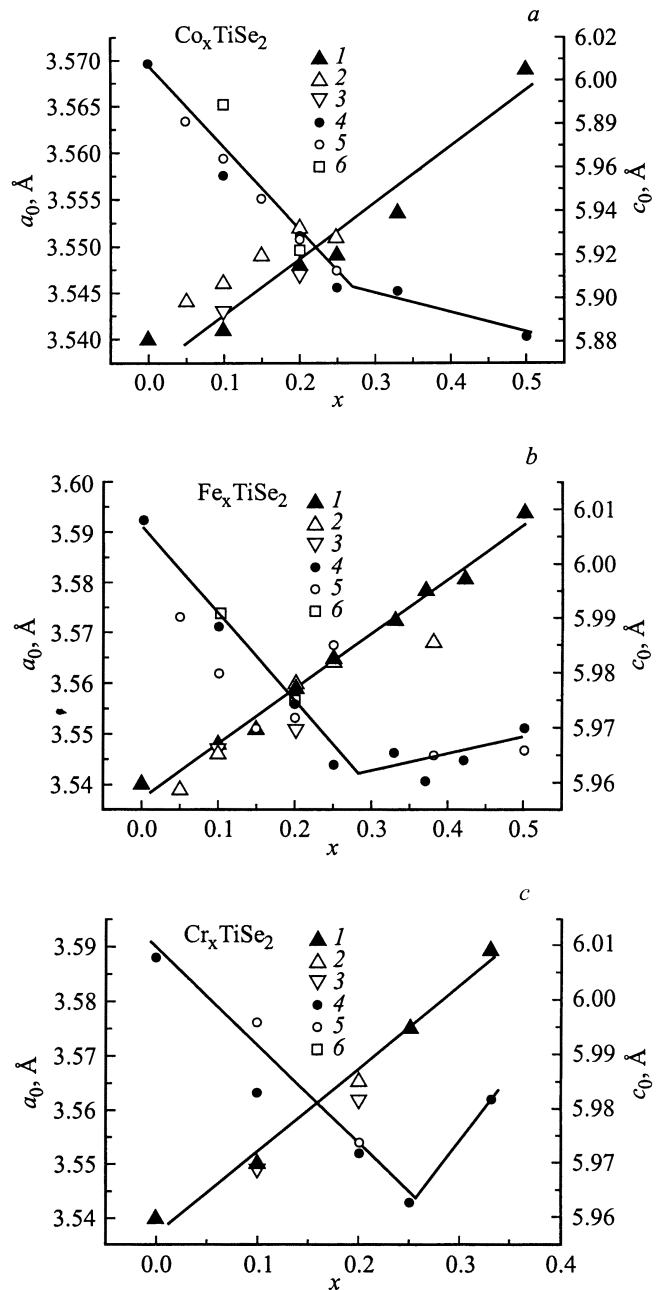


Рис. 1. Концентрационные зависимости кристаллографических параметров a_0 (1–3) и c_0 (4–6) в Co_xTiSe₂ (a), Fe_xTiSe₂ (b), Cr_xTiSe₂ (c). 1, 4 — настоящая работа, 2, 5 — данные [6], 3, 6 — данные [9].

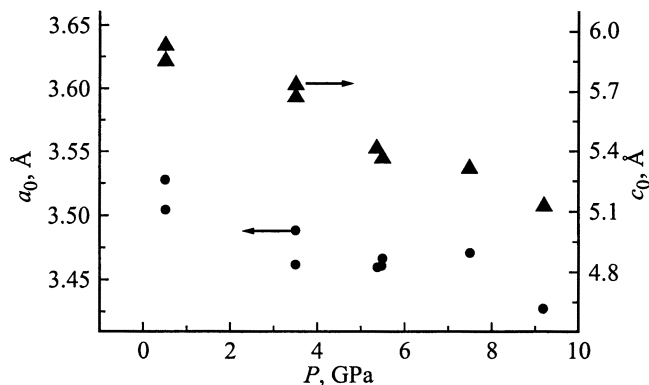


Рис. 2. Барические зависимости постоянных решетки TiSe_2 .

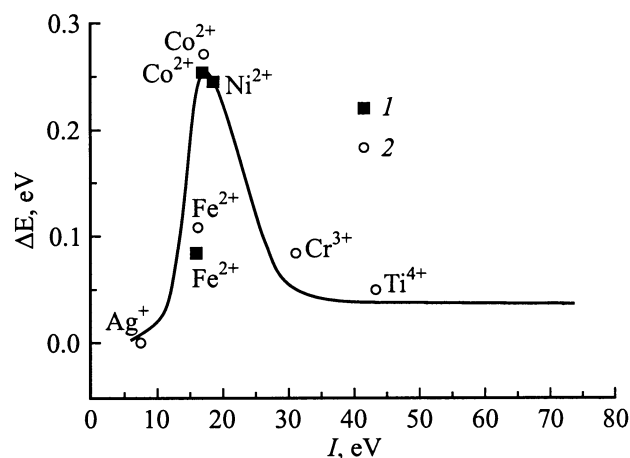


Рис. 3. Зависимость поляронного сдвига от потенциала ионизации интеркаланта. 1 — данные, рассчитанные по результатам [6], 2 — данные растоящей работы, сплошная линия — результат оптимизации по модели [2].

Интеркаляция щелочными металлами, не образующими ковалентных связей с решеткой-матрицей, приводит к увеличению постоянной решетки c_0 за счет увеличения межслоевого расстояния. В работе [13] было показано, что увеличение c_0 прямо пропорционально ионному радиусу интеркалируемого иона для данной решетки-матрицы. Это позволяет заключить, что данный эффект связан с взаимодействием заполненных оболочек атомов интеркаланта и решетки-матрицы. Очевидно, что при интеркаляции переходных металлов и серебра этот эффект будет маскироваться наблюдаемым уменьшением c_0 . Корректный учет этого фактора представляется в настоящее время невозможным из-за отсутствия данных о влиянии ковалентных связей на координацию интеркаланта атомами халькогена, однако ясно, что необходимость подавления увеличения c_0 должна приводить к увеличению реально затрачиваемой работы по деформации решетки. Таким образом, численные данные о величине поляронного сдвига в M_xTiSe_2 , полученные в настоящей работе, следует рассматривать как оценку снизу.

Легко видеть, что форма зависимости поляронного сдвига от потенциала ионизации примеси (рис. 3) совпадает с рассчитанной в работе [2]. Это обстоятельство подтверждает исходное предположение о том, что именно кулоновское взаимодействие электронов проводимости с интеркалированной примесью определяет положение поляронной зоны относительно уровня Ферми исходного материала и, следовательно, величину поляронного сдвига. Оптимизация полученной зависимости поляронного сдвига от потенциала ионизации I относительно теоретической зависимости [2] показывает, что совпадения удается добиться при замене I на I/α , где $\alpha = 33$ — коэффициент пропорциональности, имеющий смысл постоянной экранировки потенциала ионизации (статической диэлектрической проницаемости).

Проверкой данной модели может служить информация о неисследованном к настоящему времени соединении Mn_xTiSe_2 . Эти данные будут получены нашей группой и опубликованы в самое ближайшее время.

Список литературы

- [1] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. ФТТ **40**, 1187 (1998).
- [2] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. ФТТ **42**, 425 (2000).
- [3] A. Titov, S. Titova, M. Neumann, V. Pleschov, Yu. Yarmoshenko, L. Krasavin, A. Dolgoshein, A. Kuranov. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **311**, 161 (1998).
- [4] N.F. Mott, E.A. Davis. Electron Processes in Non-Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford (1979). P. 427.
- [5] О.Ю. Панкратова, Л.И. Григорьева, Р.А. Звинчук, А.В. Суворов. ЖНК **38**, 3, 410 (1993).
- [6] Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouanjiou, M. Danot, J. Rouxel. J. Solid State Chem. **17**, 9 (1976).
- [7] А.Н. Титов. ФТТ **38**, 10, 3126 (1996).
- [8] В.Г. Плещёв, А.Н. Титов, А.В. Куранов. ФТТ **39**, 9, 1618 (1997).
- [9] Y. Tazuke, T. Takeyama. J. Phys. Soc. Japan. **66**, 827 (1997).
- [10] V.F. Degtyareva, I. Bdikin, S. Khasanov. Solid State Commun. **99**, 907 (1996).
- [11] Л.С. Красавин, А.Н. Титов, В.М. Антропов. ФТТ **40**, 12, 2165 (1998).
- [12] D.R. Allan, A.A. Kelsey, S.J. Clark, R.J. Angel, G.J. Ackland. Phys. Rev. **B57**, 9, 5106 (1998).
- [13] J. Rouxel, R. Brec. Ann. Rev. Mater. Sci. **16**, 137 (1986).