

АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСЕЛЕНИДА ТИТАНА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО СЕРЕБРОМ

© В.М.Антропов, А.Н.Титов, Л.С.Красавин

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия
(Поступило в Редакцию 19 сентября 1995 г.)

Соединение Ag_xTiSe_2 является практически не изученным представителем группы интеркалатов на основе слоистых дихалькогенидов переходных металлов. Исследования его ближайшего аналога Ag_xTiS_2 показали, что электрические свойства последнего нельзя описать в рамках общепринятой для интеркалатных соединений модели «жесткой зоны» [1]. Были сделаны предположения о локализации электронных носителей, возможной при малой ширине зоны проводимости. Очевидно, что увеличение кристаллографического параметра c_0 в $TiSe_2$ по сравнению с TiS_2 [2] должно приводить к уменьшению перекрытия орбиталей атомов титана, а следовательно, и к уменьшению ширины зоны проводимости. Это позволяет ожидать для системы Ag_xTiSe_2 более значительной электронной локализации, чем для Ag_xTiS_2 . Интересной особенностью данной системы является также наличие стехиометрического состава $AgTi_4Se_2$, обнаруженного при изучении фазовой диаграммы соединения Ag_xTiSe_2 и лежащего в однофазной области с границами $0.24 < x < 0.30$ [3].

Исследовались электропроводность, эффект Холла и термоэдс в интервале температур 300–350 К для десяти составов с различным содержанием серебра в пределах фазовой области $0.24 < x < 0.30$. Измерения электропроводности проводились стандартным четырехзондовым методом, эффекта Холла зондовым методом постоянного тока и постоянного магнитного поля. Для исключения «паразитных ЭДС» измерения проводились при двух направлениях тока и поля. Экспериментальная установка позволяла проводить все измерения на одном образце, содержание серебра в котором изменялось и контролировалось с большой степенью точности методом кулонометрического титрования. Этот метод, широко применяемый при исследованиях интеркалатов, описан в [4]. Исходные образцы состава $Ag_{0.2}TiSe_2$ были приготовлены методом ампульного синтеза [5] и подвергались рентгенографической аттестации.

На рис. 1,2 приведены типичные зависимости $\sigma(T)$ и $R_H(T)$ для составов как с меньшим, так и с большим содержанием серебра по сравнению со стехиометрическим. Для всех исследованных составов в области температур 370–420 К наблюдается аномальное поведение электропроводности и коэффициента Холла, причем амплитуда этих аномалий монотонно изменяется с увеличением содержания серебра. Многократное повторение измерений дает хорошую воспроизводимость наблюдаемых эффектов. В этой же области температур

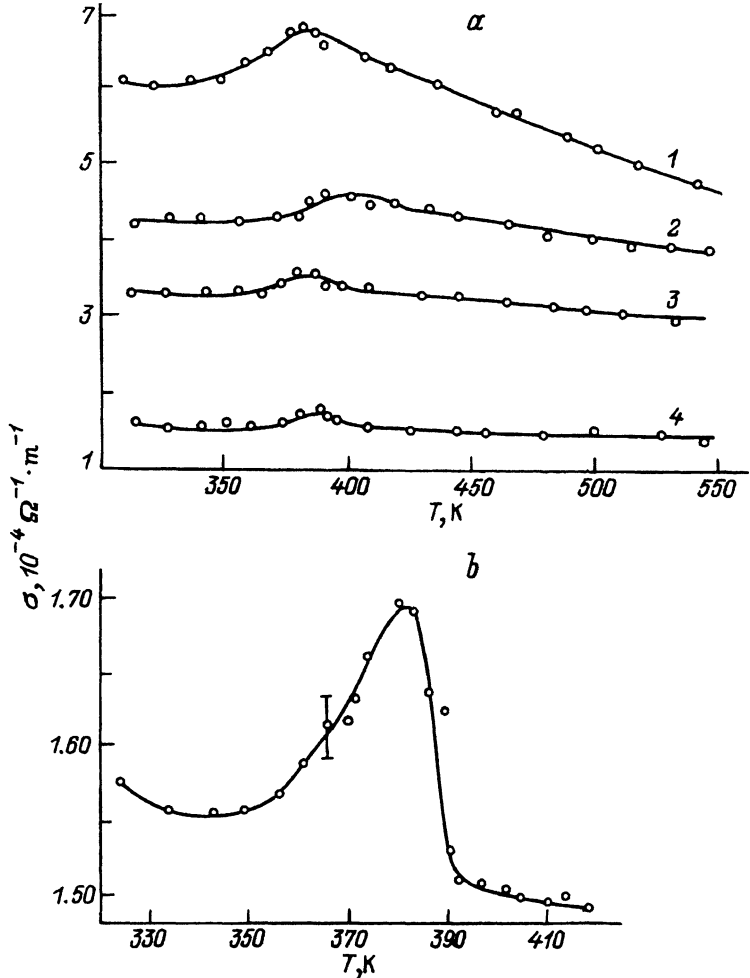


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности σ соединения Ag_xTiSe_2 с различным содержанием серебра.
 а: 1 — 0.269, 2 — 0.260, 3 — 0.256, 4 — 0.249; б) 0.246.

обнаруживается смена знака коэффициента Зеебека α (рис. 3). Однако то обстоятельство, что коэффициент Холла имеет отрицательное значение для всех температур и составов, а значения электропроводности практически линейно увеличиваются с ростом содержания серебра, позволяет считать, что решающий вклад в кинетические явления дают вносимые при интеркаляции электроны.

Известно, что TiSe_2 является полуметаллом с малым перекрытием валентной зоны и зоны проводимости, концентрация носителей в котором равна $n_e = n_p = 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [6]. В предположении полной ионизации серебра концентрация внесенных электронов при интеркалировании в пределах указанной фазовой области составляет $3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Следовательно, согласно модели «жесткой зоны», AgTi_4Se_2 должен быть простым металлом n -типа. Положение уровня Ферми можно оценить в предположении двумерности зоны проводимости. В этом случае

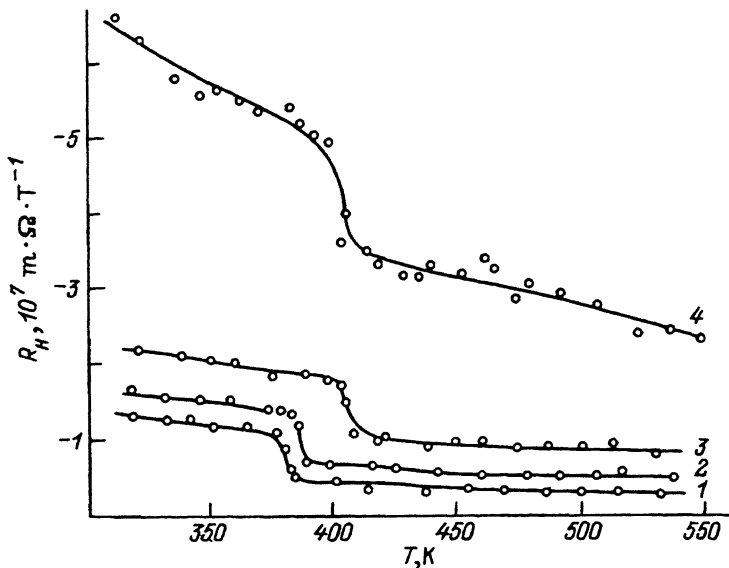


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла R_H соединения Ag_xTiSe_2 с различным содержанием серебра.
 x : 1 — 0.269, 2 — 0.260, 3 — 0.256, 4 — 0.246. Коэффициент Холла для всех составов имеет отрицательное значение.

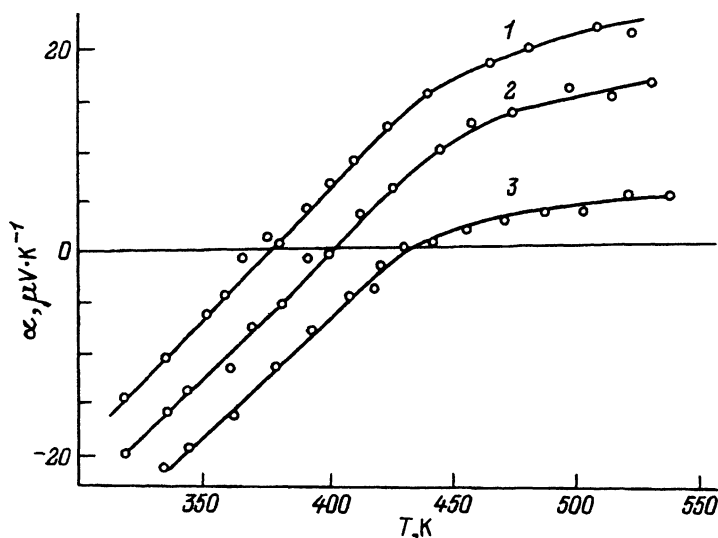


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Зеебека α соединения Ag_xTiSe_2 с различным содержанием серебра.
 x : 1 — 0.256, 2 — 0.259, 3 — 0.262.

плотность состояний не зависит от энергии и $E_F = 0.2\text{eV}$ от потолка валентной зоны. В [7] было показано, что предположение о двумерности состояний электронов в зоне проводимости позволяет описать кинетические свойства в Ag_xTiS_2 , а для $TiSe_2$ расстояние между слоями титана существенно выше (6.008Å по сравнению с 5.695Å для $TiSe_2$) [2].

Однако полученные нами экспериментальные результаты показывают низкую величину проводимости и высокое значение коэффициента Холла. Кроме того, смена знака коэффициента Зеебека указывает на присутствие дырок в валентной зоне. Такое поведение электронных свойств можно объяснить, исходя из модели «локализованных электронных состояний», предполагая возникновение резкого пика плотности состояний в d_{zz} -подзоне Ag_xTiSe_2 , происходящее за счет смешивания s -орбиталей интеркалированного серебра с d_{zz} -орбиталями титана. Такое предположение приводит к наличию большого числа дырок уже при комнатной температуре и локализации электронов проводимости на уровне Ферми. Дополнительное локализирующее действие оказывают и положительно заряженные ионы серебра. Но даже с учетом сильной локализации электронов остается непонятным anomalous поведение электронных кинетических свойств: активационный характер электропроводности вплоть до некоторой температуры и резкий спад коэффициента Холла, указывающий на увеличение вклада дырок в этом интервале температур. Согласно Маделунгу, в твердых телах возможно образование связанных экситонов при значительно больших температурах, чем для обычных экситонов Ванье-Мотта [8]. Возникновение таких экситонов объясняется высокой энергией связи электрона и дырки в комплексе электрон-дырка-ловушка и возможно только при соотношении масс $m_e^*/m_p^* > 1.4$. Учитывая сильную локализацию электронов, можно предположить наличие связанных экситонов в соединении Ag_xTiSe_2 . Такое предположение делает понятными anomalous эффекты на температурных зависимостях σ и R_H . При росте температуры происходит распад экситонов и наблюдаются активационный рост проводимости и резкий спад коэффициента Холла, связанные с высвобождением дырок. При достижении температуры, соответствующей максимуму электропроводности, все экситоны распадаются и электропроводность начинает уменьшаться согласно обычному закону рассеяния на фононах, характерному для металлов. При этом коэффициент Холла практически не меняется, а коэффициент Зеебека меняет свой знак, показывая увеличение вклада дырок. Предварительные оптические исследования данного соединения также указывают на наличие экситонных пиков вблизи края полосы поглощения.

Таким образом, предполагая наличие локализованных электронных состояний и связанных экситонов в Ag_xTiSe_2 , можно дать удовлетворительное качественное объяснение всего комплекса аномалий на температурных зависимостях электропроводности, эффектов Холла и Зеебека, возникающих в интервале температур 370–420 К.

Список литературы

- [1] Friend R.H. *Revue de chimie minerale* **19**, 467 (1982).
- [2] Hibma T. *Intercalation Chemistry* / Ed. M.S. Wittingham and A.J. Jacobson. Acad. Press. London (1982). 567 p.
- [3] Титов А.Н., Титова С.Г. *ФТТ* **37**, 2, 567 (1995).
- [4] Schmalzried H. *Prog. Sol. Stat. Chem.* **13**, 2, 119 (1980).
- [5] Титов А.Н., Биккин Х.М. *ФТТ* **33**, 6, 1876 (1991).
- [6] Wilson J.A. *Phys. Stat. Sol. (b)* **86**, 11, 11 (1978).
- [7] Титов А.Н., Биккин Х.М. *ФТТ* **34**, 11, 3593 (1992).
- [8] Маделунг О. *Физика твердого тела. Локализованные состояния*. М. (1985). 253 с.