

# Сдвиг уровня Ферми при соинтеркалации меди и железа в $\text{TiSe}_2$

© А.А. Титов<sup>1</sup>, А.Н. Титов<sup>2,3</sup>, О.В. Бушкова<sup>4</sup>, В.А. Цурин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Уральский государственный университет им. А.М. Горького,  
Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: A.A.Titov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2009 г.

В окончательной редакции 10 декабря 2009 г.)

Двумя независимыми методами выполнено исследование влияния интеркалации меди в  $\text{TiSe}_2$  на величину энергии Ферми. Первый метод основан на анализе амплитуды деформации, возникающей при внедрении примеси и обеспечивающей формирование поляронов, как функции энергии связи зоны поляронных состояний. Для этого впервые синтезирована и исследована система  $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$ , образующаяся путем совместной интеркалации меди и железа в решетку  $\text{TiSe}_2$ . Второй метод состоит в измерении ЭДС разомкнутой электрохимической ячейки относительно металлического электрода сравнения. Оба метода дают согласованные результаты в области умеренных содержаний меди, однако в области концентрации меди, соответствующей началу заполнения гибридных состояний  $\text{Cu/Ti}$ , наблюдается значительное расхождение, объясненное как результат смятения решетки вследствие увеличения плотности состояний на уровне Ферми.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 09-03-00053-а и 09-08-00073-а), Фонда содействия отечественной науке, а также Целевой программы поддержки междисциплинарных проектов УрО РАН (проект № 36).

## 1. Введение

Интеркалация дихалькогенидов титана металлами приводит к гибридизации валентных состояний интеркаланта и атомов его ближайшего окружения, главным образом  $\text{Ti}3d_{zz}$ -орбитали, направленной непосредственно на внедренный атом [1]. Энергия связи зоны таких гибридных состояний определяется при прочих равных условиях зарядом иона интеркаланта, численным выражением которого может служить величина потенциала ионизации  $I_i$  [2]. В пределе малых величин  $I_i$  гибридные состояния располагаются выше уровня Ферми  $E_F$  и опустошаются с переносом электронов в зону проводимости соединения-хозяина. В пределе высоких величин  $I_i$  формируется зона квазимолекулярных состояний под уровнем Ферми. Последнее сопровождается деформацией решетки-матрицы, что позволяет определить электроны, содержащиеся в этой зоне, как поляроны [2]. Таким образом, существует некая критическая величина  $I_i^c$ , при которой примесная зона попадает непосредственно на  $E_F$ .

Этот подход позволяет предсказывать влияние интеркалации на электронную структуру и физические свойства материалов в том случае, когда величина  $I_i$  далека от  $I_i^c$ . Однако в материалах, где выполняется условие  $I_i \approx I_i^c$ , наблюдается ряд необычных эффектов, связанных с сильной температурной зависимостью  $E_F$ . Причина необычных эффектов — квазимолекулярная природа состояний электронов примесных атомов, энер-

гия которых зависит не только от потенциалов атомов, но и от взаимного расположения атомов. Поскольку равновесный размер ковалентного комплекса определяется балансом выигрыша в энергии за счет локализации электрона и затратами энергии на деформацию решетки, а последний вклад оказывается зависящим от температуры, степень локализации примесных состояний также сильно зависит от температуры. Качественно температурная зависимость степени локализации таких состояний хорошо согласуется с теоретическими представлениями, развитыми для поляронов, что также является аргументом в пользу интерпретации этих состояний как поляронных.

До недавнего времени был известен только один металл — серебро, ион которого обладает потенциалом ионизации, близким к  $I_i^c$ . Действительно, именно для интеркалатных соединений типа  $\text{Ag}_x\text{TiX}_2$ ,  $X = \text{Se}, \text{Te}$  и родственных им наблюдаются необычные эффекты, связанные с переходом металл-изолятор при нагреве [3], неустойчивостью однородного состояния [4], обратимого разупорядочения интеркаланта при охлаждении [5] и пр. Однако в последнее время было синтезировано интеркалатное соединение  $\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$ , где ион интеркаланта  $\text{Cu}^+$  обладает потенциалом ионизации, также близким к величине  $I_i^c$ . Выполненные в [6] измерения электрических свойств и характеристик деформации решетки  $\text{TiSe}_2$  при внедрении меди показывают, что в области умеренных концентраций меди вплоть до  $y \leq 0.5$  наблюдается по-

ведение, характерное для случая, когда  $I_i \ll I_i^c$ , а при  $y \geq 0.5$  — характерное для материалов с величиной  $I_i \gg I_i^c$ . Такая ситуация может возникнуть, если исходная зона примесных состояний располагается при энергии немного выше уровня Ферми, но, поскольку интеркаляция приводит к заполнению зоны проводимости, при  $y = 0.5$  уровень Ферми достигает примесной зоны и реализуется условие  $I_i^c = I_i$ . Уникальность ситуации вызывает интерес к изучению концентрационной зависимости  $E_F$ . Интеркалатные соединения представляют для этого хорошую возможность. Действительно, деформация решетки типа сжатия вдоль нормали к базисным плоскостям  $\Delta c_0$  определяется положением примесной (поляронной) зоны относительно  $E_F$  [7]. Следовательно, роль параметра, определяющего величину  $\Delta c_0$ , играет величина энергетического зазора  $\Delta E$  между  $E_F$  и примесной зоной. Тогда изменять величину  $\Delta E$  можно, зафиксировав положение примесной зоны относительно других зон и изменяя положение  $E_F$ . Это будет полностью эквивалентно изменению положения примесной зоны относительно  $E_F$ , например вследствие изменения  $I_i$ . Теоретическая зависимость величины деформации от  $\Delta E$  известна [7], поэтому, измеряя  $\Delta c_0$  при интеркаляции металла, вызывающего сжатие решетки, в материал, предварительно интеркалированный медью, можно получить зависимость  $\Delta E$  от содержания меди. Это позволяет легко вычислить изменение  $E_F$  как функцию содержания меди. Проблема, однако, заключается в необходимости синтеза нового материала, одновременно интеркалированного медью и неким металлом, играющим роль своеобразного „зонда“. В качестве металла, отвечающего указанным требованиям, мы выбрали Fe. Мы синтезировали систему  $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$ , определили область ее устойчивости и величину деформации  $\Delta c_0$ , вызываемой внедрением железа в материал с содержанием меди в пределах ее растворимости. Это позволило выполнить анализ зависимости  $\Delta c_0(y)$  в рамках теоретических представлений [7] с целью получения зависимости  $E_F(y)$ .

Альтернативный путь получения этой зависимости состоит в измерении ЭДС разомкнутой цепи электрохимической ячейки  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Cu}_y\text{TiSe}_2|\text{Pt}$ , где  $\text{Li}^+$  — электролит с проводимостью по катионам лития. Согласно Вагнеру, (см., например, [8]) ЭДС этой ячейки  $E$  может быть представлена в виде

$$E = -e(\mu_{\text{Li}} - \mu_{\text{Li}}^{\text{Li}}), \quad (1)$$

где  $\mu_{\text{Li}}^{\text{Li}}$  и  $\mu_{\text{Li}}$  — химические потенциалы атома лития в металлическом литии и в исследуемом соединении соответственно. В чисто ионном приближении химические потенциалы атомов можно представить как сумму электронного и ионного вкладов. Тогда выражение для ЭДС  $E$  примет вид

$$E = -e(\mu_e + \mu_i - \mu_{\text{Li}}^{\text{Li}}), \quad (2)$$

где  $\mu_e$  и  $\mu_i$  — химические потенциалы электрона (уровень Ферми  $E_F$ ) и иона лития в  $\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$ . Учитывая, что

$\mu_{\text{Li}}^{\text{Li}}$  не зависит от состава исследуемого материала, и полагая  $\mu_i = \text{const}$ , легко получить

$$\mu_e = \mu_{\text{Li}}^{\text{Li}} - \mu_i - \frac{1}{e}E = \text{const} - \frac{1}{e}E. \quad (3)$$

Таким образом, измерение ЭДС электрохимической ячейки позволяет найти изменение химического потенциала электронов (уровня Ферми) при изменении состава образца за счет интеркаляции меди.

Изложению результатов, полученных этими двумя способами, и их сравнению и посвящена настоящая работа.

## 2. Эксперимент

Для анализа деформации решетки  $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$  мы ограничились синтезом трех концентрационных сечений с содержанием железа  $x = 0.1, 0.25$  и  $0.5$ . Содержание меди  $y$  в образцах каждого из сечений изменялось в пределах от  $y = 0$  до предела растворимости в исходном  $\text{TiSe}_2$ , составляющего величину  $y = 0.75$  [6]. Поскольку при повышенной температуре активность меди в халькогенидах оказывается выше активности железа [9], во избежание возможного образования бинарных халькогенидов и плохо растворимых включений железа сначала синтезировали  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ , а затем в полученные материалы внедряли медь. Методика синтеза подробно описана в [6], за исключением того обстоятельства, что в настоящей работе весь синтез был выполнен при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Аттестация полученного материала выполнялась рентгенографически (дифрактометр ДРОН-6,  $\text{Cu K}\alpha$ -излучение). Наряду с концентрационной зависимостью параметров решетки для определения предела устойчивости  $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$  использовали измерения магнитной восприимчивости на вибрационном магнитометре ВМ-114. Мессбауэровская диагностика образцов проводилась с использованием спектрометра МС-2201 электродинамического типа. Мессбауэровские спектры (или спектры ядерного гамма-резонанса — ЯГР) измерялись в геометрии поглощения с использованием резонансного детектора при температуре  $300\text{ K}$ . Источником  $\gamma$ -излучения служил изотоп  $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$  с активностью  $50\text{ mCi}$ . Математическая обработка экспериментальных спектров осуществлялась с помощью программного комплекса MS TOOL. Калибровка спектров проводилась по нитропруссиду натрия ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\alpha\text{-Fe}$ .

Измерения ЭДС разомкнутой цепи электрохимических ячеек  $\text{Li}|\text{Li}^+\text{-электролит}|\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$  проводили при температуре  $30^\circ\text{C}$ . В качестве литийпроводящего электролита использовали  $1\text{ M}$  раствор  $\text{LiClO}_4$  в диметилловом эфире полиэтиленгликоля со средней молекулярной массой  $250$  („Aldrich“). Электролит был помещен в сепаратор из пористого полипропилена. Отсутствие следов воды в электролите контролировали методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием

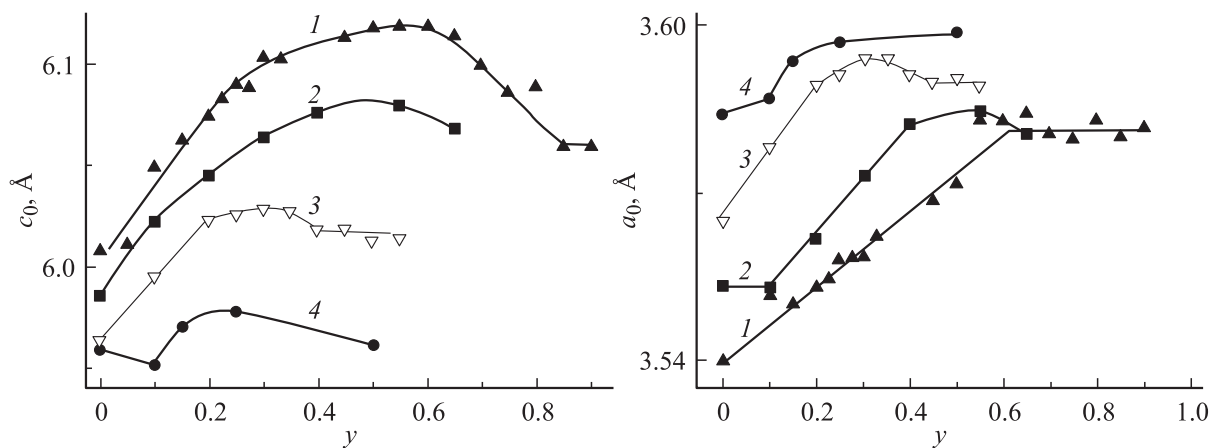


Рис. 1. Параметры решетки  $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$ .  $x = 0$  (1), 0.1 (2), 0.25 (3) и 0.5 (4).  $a_0$ ,  $c_0$  — параметры элементарной ячейки без учета упорядочения интеркаланта.

(Tensor 27, BRUKER). Металлический литий (ОАО „Новосибирский завод химконцентратов“) до измерений подвергали дополнительной очистке путем переплавки. Сборку герметичных измерительных ячеек проводили в сухом боксе MBRAUN с регенерируемой аргоновой атмосферой (содержание следов воды и кислорода не превышало 0.1 ppm). Для измерений разности потенциалов использовали вольтметр В7-34А. Время достижения равновесного значения ЭДС составляло от 2 до 5 суток.

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Фазовая диаграмма системы  $\text{Cu}-\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ . Порошковые рентгенограммы  $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$  индицируются в той же структуре, что и материнский  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  [10]: рентгенограммы образцов разрезов с  $x = 0.1$  и 0.25 демонстрируют тригональную сингонию с пространственной группой  $P\bar{3}m1$ , а образцы разреза с  $x = 0.5$  показывают моноклинную структуру с пространственной группой  $I2/m$ . Такое поведение указывает на отсутствие упорядочения в подрешетке Cu, приводящего к изменению симметрии материала.

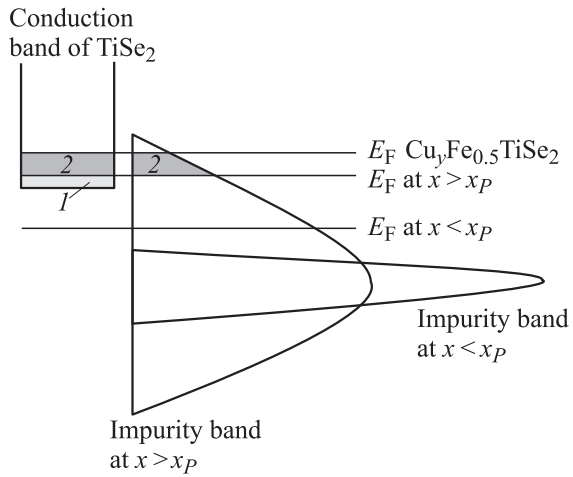
Концентрационные зависимости параметров решетки  $a_0$  и  $c_0$ , рассчитанные на элементарную ячейку  $\text{TiSe}_2$  (т.е. без учета изменения параметров вследствие упорядочения интеркаланта) показаны на рис. 1. Видно, что форма зависимости параметров от содержания меди имеет сходный вид для материалов с разным содержанием железа. Для составов с  $x = 0.1$  и 0.25 в области относительно малых концентраций меди наблюдается увеличение параметров решетки, подчиняющееся в области  $y < 0.2$  линейному закону.

Дальнейший рост содержания меди приводит к более пологой зависимости, переходящей в уменьшение параметра  $c_0$  в области больших  $y$ . Величина  $y$ , отвечающая максимуму на зависимости  $c_0(y)$ , уменьшается по мере увеличения содержания железа. Немонотонное поведение  $c_0$  в пределе высоких содержаний меди  $y \geq 0.5$

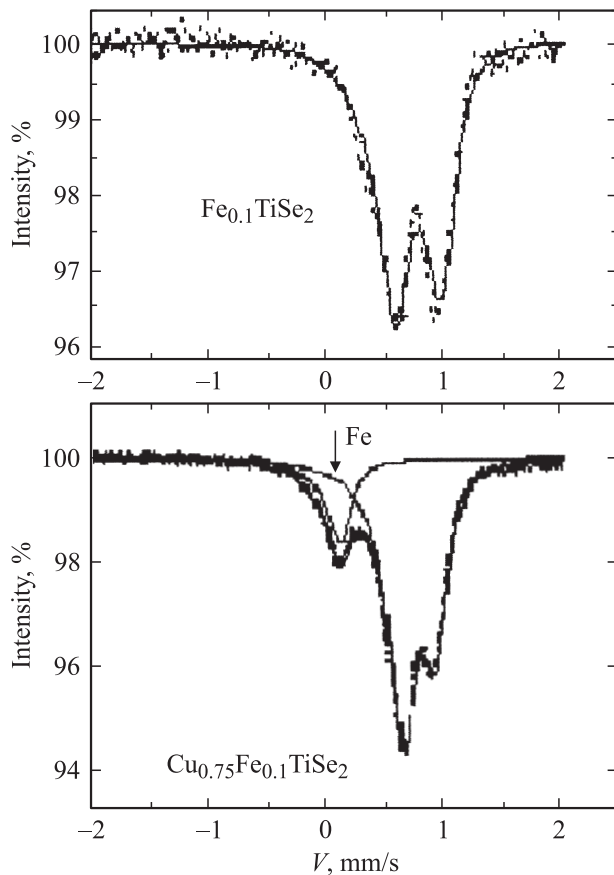
вызывает подозрения, что это связано с пределом устойчивости  $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$ .

Внедрение меди вызывает увеличение параметра  $c_0$  в области умеренных концентраций  $y$ . С другой стороны, показано [11], что степень сжатия решетки в направлении нормали к базисной плоскости характеризует степень локализации носителей заряда в примесной зоне. Это означает, что интеркаляция меди приводит к снижению степени локализации электронов в зоне примесных состояний, сформированной с участием интеркалированного железа —  $\text{Ti}-\text{Fe}-\text{Ti}$ . Следовательно, можно ожидать, что внедрение меди будет обеспечивать частичный перенос электронов из примесной зоны состояний  $\text{Ti}-\text{Fe}-\text{Ti}$  в зону проводимости, и заполнение зоны проводимости будет происходить быстрее, чем просто вследствие переноса электронов от меди. Это означает, что увеличение содержания железа будет обеспечивать достижение уровня Ферми примесной зоны  $\text{Ti}-\text{Cu}-\text{Ti}$  при тем меньших концентрациях меди, чем выше содержание железа в материале. Представляется, что именно этим можно объяснить систематическое смещение максимума на зависимости  $c_0(y)$  при увеличении  $x$ .

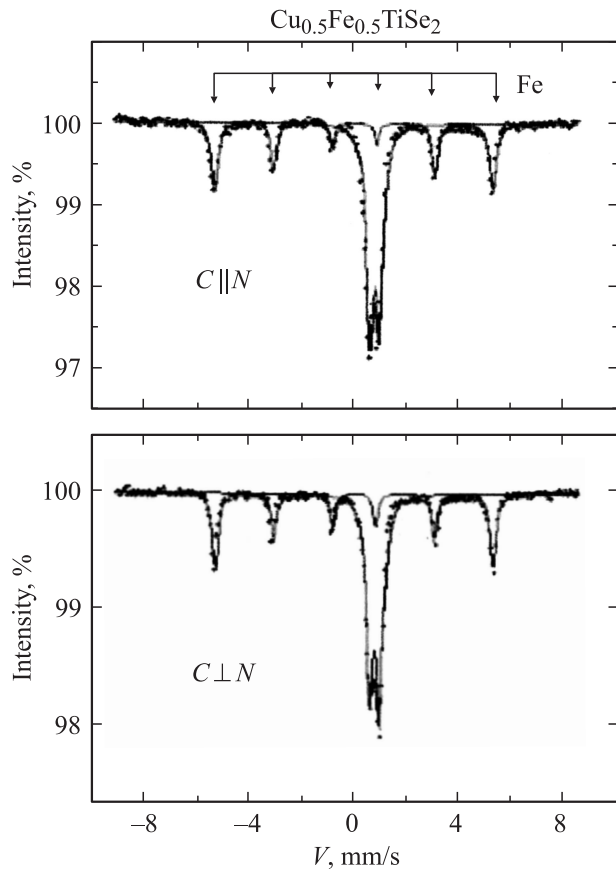
Зависимость  $c_0(y)$  для разреза  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$  качественно близка к зависимостям с меньшим  $x$  и отличается главным образом наличием минимума в области  $y = 0.1$  (это наблюдается для обоих параметров решетки). Этот факт выглядит странным, однако повторный синтез этого материала показал точно такое же поведение, что не позволяет считать наблюдаемый провал артефактом. Объяснение ему может быть дано в рамках модели электронной структуры интеркалатных соединений с поляронной формой локализации носителей заряда [7]. Увеличение параметра  $c_0$  при интеркаляции характерно для материалов, в которых интеркалант играет роль донорной примеси, отдавая валентные электроны решетке-матрице [12]. Поскольку при  $x = 0.1$  и 0.25 поляронная зона с участием валентных состояний



**Рис. 2.** Схема сдвига уровня Ферми вследствие уширения примесной зоны, вызванного ростом концентрации интеркалированного железа и последующей интеркаляции меди. 1 — состояния зоны проводимости, заполняющиеся электронами примесной зоны вследствие частичного распада центров локализации при уширении примесной зоны, 2 — состояния, заполняющиеся электронами вследствие интеркаляции меди.  $x_p$  — предельная концентрация интеркаланта в диселениде титана.



**Рис. 3.** Мессбауэровские спектры  $\text{Fe}_{0.1}\text{TiSe}_2$ , представленные относительно изомерного сдвига  $\alpha\text{-Fe}$ , до и после внедрения 75 mol.% меди. Стрелкой отмечен вклад суперпарамагнитных частиц железа. Изменение интенсивностей линий основного дублета связано с текстурированностью образца.



**Рис. 4.** Мессбауэровские спектры  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{TiSe}_2$  с разными направлениями текстурирования.  $C$  — ось текстуры,  $N$  — нормаль к поверхности образца. Наблюдается перераспределение интенсивности двух пиков, относящихся к парамагнитному железу. При текстурировании не происходит перераспределения интенсивностей линий ферромагнитной фазы.

железа расположена ниже уровня Ферми исходного  $\text{TiSe}_2$  [13], в пренебрежении искажениями решетки, вызванными внедрением ионов  $\text{Cu}^+$ , следует ожидать концентрационную зависимость параметров решетки, сходную с наблюдаемой для исходного  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ . При  $x = 0.5$  поляронная зона уширена вследствие перекрытия волновых функций электронов, захваченных соседними центрами локализации, и ее состояния попадают непосредственно на уровень Ферми [11]. Это приводит к частичному опустошению зоны состояний  $\text{Ti-Fe-Ti}$ , выражающемуся в росте параметра  $c_0$  с ростом содержания интеркалированного железа. Интеркалирование же донорным объектом должно приводить к повышению уровня Ферми и вызванному этим заполнению поляронной зоны, а стало быть, к уменьшению  $c_0$ . Эти рассуждения иллюстрируются рис. 2, где показаны состояния, опустошенные вследствие уширения примесной зоны и вновь заполненные вследствие интеркаляции меди.

В образцах с содержанием железа  $x = 0.25$  и  $0.5$  в области высокой концентрации меди наблюдалась магнитная восприимчивость, характерная для ферро-

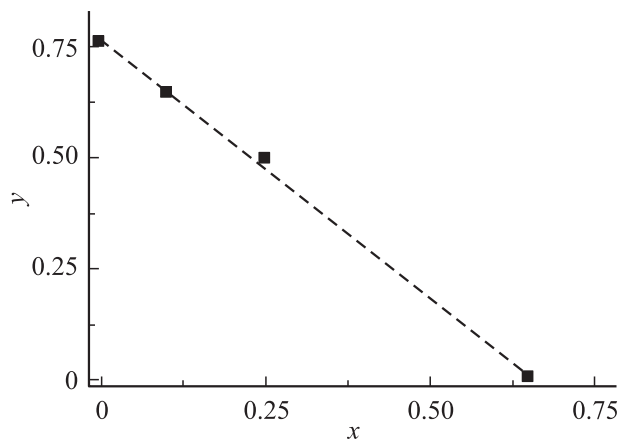


Рис. 5. Линия предельной растворимости интеркалантов для системы  $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$  при температуре  $950^\circ\text{C}$ .

магнетиков. Предполагая, что весь магнитный эффект связан с выделением металлического железа, мы определили предельное содержание железа, соответствующее границе равновесия  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$ . Для разреза с  $x = 0.1$  ферромагнитного эффекта не наблюдалось. Однако на ЯГР-спектрах фиксировалось появление моноклинической линии, характерной для суперпарамагнитных частиц железа (рис. 3). Отношение площадей линий ЯГР-спектра, относящегося к железу  $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$  и дополнительной фазе, определяет долю железа, остающегося растворенным в решетке интеркалатного соединения и выделившегося из нее вследствие интеркаляции меди. В материале с высоким содержанием железа отчетливо наблюдались линии, свидетельствующие о присутствии ферромагнитного  $\alpha\text{-Fe}$ . Текстурирование образца приводило к изменению соотношения интенсивностей линий дуплета, связанного с железом  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ , не изменяя интенсивностей линий ферромагнитной фазы (рис. 4). Это обстоятельство свидетельствует о том, что ферромагнитный вклад связан с индивидуальной фазой, а не является результатом появления магнитного упорядочения в основной решетке. Нулевой изомерный сдвиг и характерное расщепление свидетельствуют о том, что такой фазой является металлическое железо. Суммирование этих результатов позволило определить предел устойчивости соинтеркалированного материала  $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$ , показанный на рис. 5.

Таким образом, в пределах растворимости меди и железа, описываемых линией, изображенной на рис. 5, можно применить модель, связывающую величину деформации решетки с положением поляронной зоны относительно уровня Ферми.

3.2. Сдвиг уровня Ферми при интеркаляции меди в  $\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$ . Согласно модели, связывающей деформацию решетки с положением поляронной зоны относительно  $E_F$  [7], энергия деформации должна совпадать со сдвигом  $E_F$  при формировании поляронов. Следовательно, для решения задачи необходимо найти

энергию деформации при формировании ковалентных центров с участием атомов железа. Для этого мы искали деформацию решетки в расчете на один ковалентный центр, аппроксимируя  $c_0(x)$  линейной зависимостью в области малых  $x$  (линейный участок присутствует на всех использованных зависимостях  $c_0(x)$  рис. 6) и экстраполируя ее на  $x = 1$ . Разность  $c_0(x = 1) - c_0(x = 0)$  дает деформацию решетки в расчете на элементарную ячейку. Умножая полученную величину на модуль упругости  $\text{TiSe}_2$ , получаем искомую энергию деформации. Следует отметить, что такой подход страдает отсутствием учета влияния интеркаляции на упругие постоянные решетки. Наличие такого влияния было продемонстрировано в работах [14,15]. Однако определение имеющей физический смысл величины деформации возможно только в области предельно низких концентраций желе-

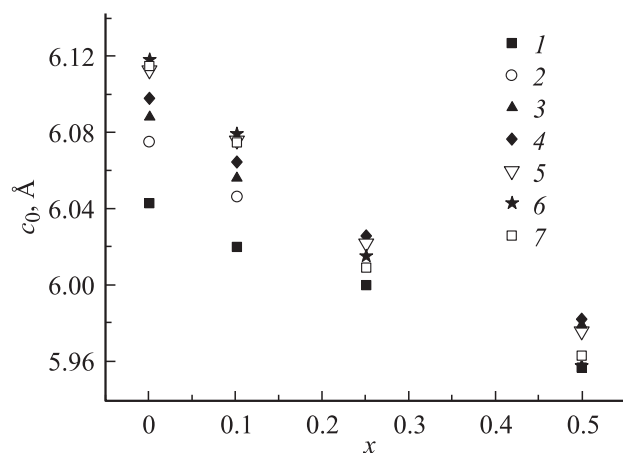


Рис. 6. Типичные зависимости параметра решетки  $c_0$   $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$  от содержания железа  $x$  при постоянной концентрации меди  $y$ , перестроенные из данных рис. 1. Все они имеют линейный участок. Концентрация меди  $y$ : 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.25, 4 — 0.3, 5 — 0.4, 6 — 0.5, 7 — 0.6.

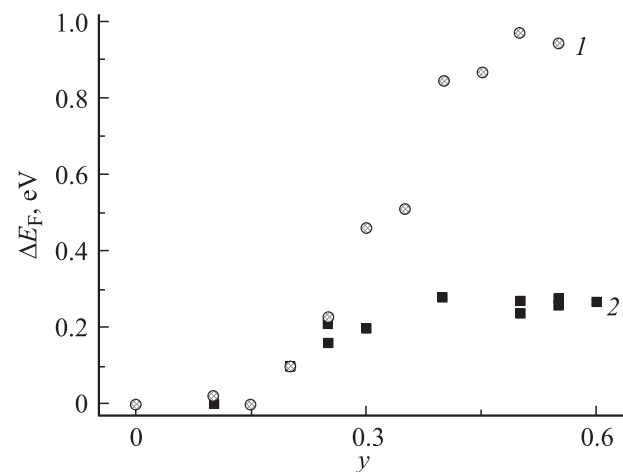


Рис. 7. Сдвиг уровня Ферми  $\Delta E_F$  в зависимости от содержания меди  $y$  в  $\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$ . 1 — результат анализа деформации решетки, 2 — электрохимический эксперимент.

за, где можно пренебречь взаимным влиянием центров деформации. В этой области использование упругих постоянных для исходного материала представляется оправданным, но не отменяет ограничение, связанное с влиянием интеркаляции меди.

Поскольку параметром, определяющим величину деформации решетки, является ширина энергетической щели между потолком поляронной зоны и  $E_F$ , повышение энергии Ферми при внедрении меди полностью эквивалентно увеличению энергии связи поляронной зоны. Пользуясь известной зависимостью энергии деформации от энергии связи поляронной зоны [7], получаем зависимость  $E_F$  от концентрации меди в  $\text{Cu}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ . Зависимость сдвига уровня Ферми от содержания меди показана на рис. 7. В рамках сделанных предположений в области гомогенности  $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$  этот результат не зависит от содержания железа и, следовательно, справедлив как для собственно  $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$ , так и для  $\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$ .

Результаты, полученные в электрохимическом эксперименте, приведены на рис. 7 вместе с данными анализа деформации решетки и показывают хорошее количественное согласие в области концентраций меди  $y < 0.2$ . В области больших концентраций меди наблюдается значительное расхождение данных электрохимического эксперимента и анализа деформации решетки. В то же время обе зависимости демонстрируют качественное схожее поведение, позволяющее выделить три концентрационные области, границы которых хорошо согласуются с имеющимися данными по концентрационной зависимости параметров решетки и кинетическим характеристикам  $\text{Cu}_y\text{TiSe}_2$  [6].

Первая — это  $0 < y < 0.2$ . В этой области наблюдается строго линейное увеличение параметра  $c_0$  с ростом  $y$ , такое же линейное возрастание концентрации носителей заряда, определенного из постоянной Холла, и величины проводимости. Очевидно, что этот участок следует связать с переносом электронов меди в зону проводимости  $\text{TiSe}_2$  без сколько-нибудь заметных искажений последней.

Вторая область — это  $0.2 < y < 0.4$ . В этой области наблюдается увеличение  $c_0$  с ростом  $y$ , демонстрирующего, однако, тенденцию к насыщению. Концентрация носителей заряда в этой области не зависит от  $y$ , а проводимость растет, однако с выходом на насыщение. Очевидно, что на этом участке уровень Ферми  $E_F$  оказывается близок ко дну зоны гибридных состояний  $\text{Ti-Cu-Ti}$  и термически возбужденные электроны попадают в эту зону, обеспечивая формирование ковалентных центров. Однако этот эффект меньше эффекта, вызванного общим увеличением концентрации электронов, отдаваемых медью в зону проводимости  $\text{TiSe}_2$ .

Наконец, третья область  $y > 0.4$  характеризуется уменьшением  $c_0$  с ростом  $y$ , постоянством концентрации электронов проводимости и уменьшением проводимости, ясно указывающим на общее уменьшение подвижности носителей заряда. Ясно, что в этой области

$E_F$  захватывается зоной гибридных состояний  $\text{Ti-Cu-Ti}$  и все электроны, вносимые при интеркаляции меди, тратятся на формирование ковалентных центров.

С точки зрения такой интерпретации в области  $y > 0.4$  уровень Ферми не должен изменять свое положение при изменении  $y$ , поскольку интеркаляция меди приводит одновременно к увеличению концентрации возможных ковалентных центров  $\text{Ti-Cu-Ti}$  и росту электронов, обеспечивающих их формирование. Действительно, в этой области обе экспериментально определенные зависимости  $\Delta E_F$  (рис. 7) демонстрируют именно такое поведение. В области меньшего содержания меди увеличение  $y$  должно приводить к увеличению  $\Delta E_F$ , что также наблюдается на обеих зависимостях (рис. 7). Более того, в области  $0 < y < 0.2$ , где гарантированно отсутствует формирование центров  $\text{Ti-Cu-Ti}$ , эти зависимости совпадают численно, что, по нашему мнению, указывает на правильность исходных посылок настоящей работы.

Расхождение зависимостей  $\Delta E_F(y)$ , полученных из анализа деформации решетки и электрохимического эксперимента, может быть связано с существенным изменением модуля упругости материала, использованного при вычислении энергии деформации, вследствие увеличения плотности состояний на уровне Ферми и вызванного этим смягчения решетки из-за роста диэлектрической проницаемости [16]. Смягчение решетки вызывает уменьшение сжимаемости, и, следовательно, реальная энергия деформации оказывается меньше, чем рассчитанная в предположении независимости модуля упругости от концентрации интеркаланта. Такой эффект был обнаружен для систем  $\text{Ag-TiSe}_2$  [15] и  $\text{Ag-TiTe}_2$  [17]. Действительно, из-за отсутствия учета каких-либо иных параметров модели трудно представить себе другую причину расхождения этих зависимостей, приводящую к появлению расхождения при достижении критической концентрации  $\text{Cu}$ . В любом другом случае, например в случае важности неучтенного ион-ионного отталкивания при электрохимическом определении  $E_F$  или взаимодействии заполненных оболочек иона меди с заполненными оболочками окружающих атомов, приводящего к расширению решетки при интеркаляции, расхождение должно накапливаться постепенно, а не появляться по достижении некой концентрационной границы, как это наблюдается экспериментально. В принципе эффект смягчения решетки вследствие роста диэлектрической проницаемости при попадании  $E_F$  в область поляронных состояний может быть выделен при измерении плотности состояний как функции содержания меди независимым образом, например, как паулевый вклад в магнитную восприимчивость материала. Мы предполагаем, выполнить этот эксперимент в ближайшее время, поскольку это, возможно, даст важную поправку к модельным представлениям об устойчивости поляронов, полагающим упругость решетки не зависящей от наличия поляронов и степени их локализации [18].

## 4. Заключение

Результатом настоящей работы можно считать два основных вывода. Во-первых, показано, что данные столь различных экспериментов, как электрохимический и анализ деформации решетки при интеркаляции, дают согласованные результаты. Поскольку электрохимический подход имеет надежное теоретическое и экспериментальное обоснование, то такое согласие указывает на справедливость подхода, связанного с анализом деформации решетки и основанного на модели связи электронной структуры материалов с поляронной формой носителей заряда и их кристаллической структурой.

Во-вторых, показано, что в концентрационной области, доступной для применения метода анализа деформации решетки при интеркаляции, внедрение меди приводит к заполнению зоны проводимости решетки-матрицы и увеличению энергии Ферми. Эти результаты хорошо согласуются с данными измерения кинетических свойств [6] и позволяют уточнить параметры спектра электронов проводимости.

## Список литературы

- [1] A.V. Postnikov, M. Neumann, St. Plogmann, Yu.M. Yarmoshenko, A.N. Titov, A.V. Kuranov. *Comput. Mater. Sci.* **17**, 2–4, 450 (2000).
- [2] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. *ФТТ* **42**, 3, 425 (2000).
- [3] А.Н. Титов. *Неорганические материалы* **33**, 5, 534 (1997).
- [4] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. *ФТТ* **40**, 7, 1187 (1998).
- [5] А.Н. Титов, С.Г. Титова. *ФТТ* **43**, 4, 605 (2001).
- [6] А.А. Титов, А.И. Меренцов, А.Е. Карькин, А.Н. Титов, В.В. Федоренко. *ФТТ* **51**, 2, 217 (2009).
- [7] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. *ФТТ* **42**, 9, 1567 (2000).
- [8] К. Вагнер. *Термодинамика сплавов*. Металлургиздат, М. (1957). 180 с.
- [9] K.C. Mills. *Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides*. Butterworths, London (1974). P. 244.
- [10] Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouanjinou, M. Danot, J. Rouxel. *J. Solid State Chem.* **17**, 9 (1976).
- [11] А.Н. Титов, Ю.М. Ярмошенко, М. Neumann, В.Г. Плещев, С.Г. Титова. *ФТТ* **46**, 9, 1628 (2004).
- [12] T. Hibma. In: *Intercalation chemistry* Eds M.S. Wittingham, A.J. Jacobsen. Acad. Press, London (1982). P. 285.
- [13] 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**, 8, 085111(1) (2006).
- [14] С.Г. Титова, А.Н. Титов. *ФТТ* **49**, 1, 60 (2007).
- [15] А.Н. Титов, А.Н. Скоморохов, А.А. Титов, С.Г. Титова, В.А. Семенов. *ФТТ* **49**, 8, 1460 (2007).
- [16] Дж. Займан. *Принципы теории твердого тела*. Мир, М. (1974). С. 174.
- [17] А.Н. Титов. *ФТТ* **50**, 5, 905 (2008).
- [18] A.S. Alexandrov, N. Mott. *Polarons&Bipolarons* World Scientific Singapore (1995). P. 191.