

Коллапс поляронной зоны в концентрированных и разбавленных поляронных системах

© А.Н. Титов

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620019 Екатеринбург, Россия

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

E-mail: alexander.titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 16 октября 2007 г.)

Методами дифференциального термического анализа и измерением магнитной восприимчивости исследована природа перехода, сопровождающего коллапс поляронной зоны в Ag_xTiTe_2 , в зависимости от концентрации поляронных центров, определяющих плотность состояний поляронной зоны. Показано, что в низкоконтрационном пределе этот переход является плавным, тогда как повышение концентрации примесных центров превращает его в переход I рода. Граница областей на плоскости температура–концентрация, соответствующая смене рода перехода, определяется перколяционными закономерностями. Показано, что величина теплового эффекта, сопровождающего переход, может быть связана с величиной выигрыша в свободной энергии электронов при локализации поляронов.

Работа выполнена при поддержке программы Минобрнауки РФ „Развитие научного потенциала высшей школы“ (РНП.2.1.1.6945) и гранта РФФИ № 06-03-32900.

PACS: 64.70.Kb, 71.10.Fd

Поляронное состояние носителей заряда в интеркалатных соединениях дихалькогенидов титана с переходными металлами и серебром приводит к ряду необычных особенностей их фазовых диаграмм. Наиболее яркая из них состоит в невозможности сохранения однофазного состояния при коллапсе поляронной зоны (КПЗ) в случае заполнения ее менее чем наполовину [1]. Этот эффект связывается со сдвигом уровня Ферми E_F из-за изменения плотности состояний при КПЗ [1]. В случае если поляронная зона (ПЗ) заполнена менее чем наполовину, ее сжатие при нагреве должно приводить к увеличению энергии Ферми, что эквивалентно отрицательной энтропии процесса. Это противоречит второму началу термодинамики. Поэтому однородный материал распадается на области, обогащенные и обедненные носителями заряда до концентраций, обеспечивающих выполнение второго начала и отсутствие сдвига E_F при КПЗ. Как представляется, такой переход должен быть переходом I рода, сопровождающимся скачкообразным изменением объема, величины химического потенциала и других термодинамических параметров, отвечающих материалу с локализованными и делокализованными (зонными) поляронами. Это означает невозможность реализации промежуточных степеней локализации поляронов. В то же время, согласно теоретическим представлениям (см., например, [2–4]), температурная зависимость степени локализации поляронов является непрерывной функцией. Причиной такого расхождения может служить то обстоятельство, что теоретическое рассмотрение выполнено в приближении бесконечно малой концентрации поляронов. Это обеспечивает отсутствие изменения плотности состояний на уровне Ферми при КПЗ и, следовательно, отсутствие сдвига E_F .

Альтернативной причиной наличия скачкообразного перехода, сопровождающего КПЗ, может служить увеличение диэлектрической проницаемости ϵ вследствие увеличения плотности состояний на уровне Ферми [5]. Увеличение ϵ означает усиление экранировки межатомных взаимодействий, что обеспечивает „смягчение“ решетки. Поскольку степень локализации определяется конкуренцией выигрыша в свободной энергии поляронов при локализации и затратами энергии на деформацию решетки, ясно, что смягчение решетки способно обеспечить возрастание степени локализации даже в отсутствие изменения внешних термодинамических параметров. Таким образом, КПЗ приводит к росту ϵ , что в свою очередь облегчает дальнейшую локализацию поляронов. Наличие такой положительной обратной связи и может обеспечить скачкообразное изменение степени локализации поляронов.

Поскольку в обоих случаях эффект связан с изменением плотности состояний на уровне Ферми, ясно, что он может наблюдаться только в материалах, где концентрация поляронов достаточна для формирования поляронной зоны. Это означает, что в области предельно низкой концентрации поляронов, где их состояния формируют не зону, а уровень, КПЗ является плавным переходом, а в области с высокой их концентрацией — скачкообразным фазовым переходом I рода. Следовательно, на фазовой диаграмме материалов такого рода должна наблюдаться граница между областями с высокой и низкой концентрациями поляронов. Положение этой границы можно определить теоретически из соображений теории протекания [6].

Интеркалатные материалы на основе дихалькогенидов титана представляют собой удобный объект для

проверки этих представлений. Поляроны в них локализованы на примесных центрах, обозначаемых для краткости как $Ti-M-Ti$, где M — интеркалированный атом. Следовательно, изменяя концентрацию интеркалированной примеси, можно варьировать и концентрацию поляронов. Проблема, однако, заключается в том, что для соединений с переходными металлами наблюдается эффект „блокировки“ ближайших к примеси позиций вдоль направления нормали к базисной плоскости [7]. Это приводит к тому, что область низких концентраций поляронов ограничена всего лишь несколькими молярными процентами примеси. Так, для системы Fe_xTiSe_2 критическая концентрация x близка к 0.05 [8]. Ясно, что ошибка определения содержания интеркаланта в этом случае велика, а точность определения положения границы и надежность самого факта ее присутствия становятся неприемлемо низкими. Выходом из указанного затруднения представляется использование системы $Ag-TiTe_2$, где эффект „блокировки“ отсутствует. Это приводит к перекрытию примесных центров, которое можно описать как формирование центров $Ag-Ti-Ag$, дополнительно к центрам $Ti-Ag-Ti$ [9]. Хотя оба таких центра способны захватить электрон с образованием искаженного кластера, поляронную зону способны сформировать только центры типа $Ag-Ti-Ag$ [10]. Причиной тому являются топологические особенности, не позволяющие центрам $Ti-Ag-Ti$ достигнуть концентрации, достаточной для преодоления порога протекания в их подрешетке. Таким образом, плотность состояний поляронной зоны в системе $Ag-TiTe_2$ увеличивается с ростом содержания интеркаланта медленнее, чем в соединениях, интеркалированных переходными металлами. По топологическим причинам в системе $Ag-TiTe_2$ следует ожидать наличия двух порогов протекания, соответствующих концентрации серебра $x = 0.293$ и 0.707 [9]. В области концентраций меньше $x = 0.293$ отсутствует протекание по всем видам центров; следовательно, ни один из типов поляронных центров не формирует зоны. Состав $x = 0.707$ соответствует протеканию по центрам $Ag-Ti-Ag$ и, следовательно, формированию зоны поляронами, локализованными на этих центрах [10]. Следует отметить, что все топологические результаты приведены для задачи узлов в предположении взаимодействия только между ближайшими соседями.

Настоящая работа посвящена изучению влияния концентрации поляронов на характер фазового перехода, сопровождающего КПЗ. Природа перехода определялась по наличию теплового эффекта на кривой дифференциального термического анализа, а плотность состояний на уровне Ферми характеризовалась величиной паулиевской магнитной восприимчивости.

Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) получены на автоматизированном комплексе на базе дериватографа Q-1500. Исследуемые образцы (одинакового веса 1 г) запаивались в откачанные до 10^{-5} Торр пирексовые ампулы специальной формы, повторяющей

форму дна стандартных тиглей дериватографа. В процессе запаивания образцы получали неопределенную термообработку из-за общего нагрева ампулы. Поскольку температура КПЗ в Ag_xTiTe_2 составляет всего $130^\circ C$, это могло приводить к фиксации высокотемпературного состояния. Поэтому, все образцы перед измерениями были подвергнуты медленному охлаждению непосредственно в дериватографе со скоростью 2 deg/min . Проверка показала, что после такой процедуры образцы достигают равновесного состояния, и последующие циклы медленного охлаждения (либо охлаждение с еще более медленной скоростью) уже не влияют на форму ДТА-кривых. Использование образцов в ампулах позволило проверить воспроизводимость результатов: для каждого образца эксперимент ДТА был повторен трижды. Определение величины теплового эффекта проводилось с эталонированием по теплоте плавления олова, помещенного в точно такие же условия. Следует отметить, что на величину эффекта на ДТА-кривой влияет не только собственно тепловыделение, но и теплопроводность образца. Очевидно, что теплопроводности олова и Ag_xTiTe_2 в виде порошка различаются, и эта систематическая ошибка присутствует в измеренной величине теплового эффекта.

Магнитная восприимчивость измерялась SQUID-магнитометром (Quantum Design, USA) на прессованных образцах весом $100-150 \text{ mg}$ в диапазоне температур $4-400 \text{ K}$. Таким образом, температурный интервал захватывает температуру начала перехода, однако высокотемпературная фаза, где наблюдается локализация поляронов, остается за пределами интервала, доступного для этой методики. В области температур $\sim 4-35 \text{ K}$ наблюдалось присутствие юри-вейссовского вклада в магнитную восприимчивость, вероятно, связанного с неизбежным присутствием в образцах магнитных примесей. Этот вывод основан на том обстоятельстве, что в самом Ag_xTiTe_2 нет ни одного магнитного иона. Даже титан находится в состоянии Ti^{4+} , что соответствует конфигурации $3d^0$. Ясно, что магнитная восприимчивость такого материала должна иметь паулиевскую природу [11]. Для выделения паулиевского вклада низкотемпературный вклад примесей аппроксимировался законом Кюри-Вейсса, а затем вычитался из температурной зависимости восприимчивости.

Кривые ДТА, полученные для образцов с различным содержанием серебра, приведены на рис. 1. Видно, что тепловой эффект вблизи температуры $T = 150^\circ C$ наблюдается только начиная с концентрации серебра $x = 0.3$. Точка появления эффекта совпадает в рамках точности эксперимента с порогом протекания $x = 0.293$. При меньших x тепловой эффект отсутствует, что можно связать с отсутствием поляронной зоны. Концентрационная зависимость величины теплового эффекта, приведенная на рис. 2, обнаруживает скачкообразное обращение в нуль этой величины при пересечении границы $x = 0.3$. Представляется, что такая зависимость

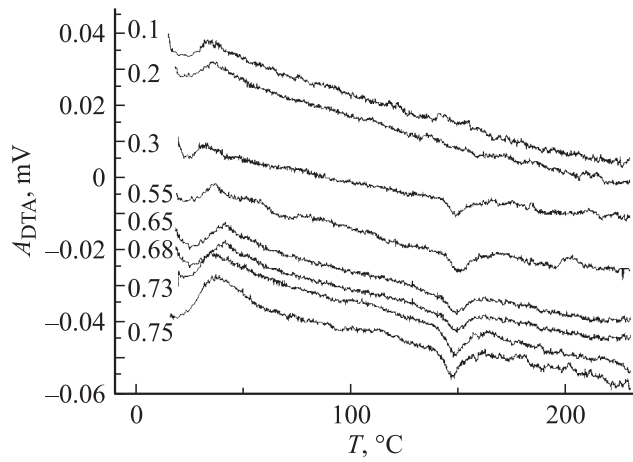


Рис. 1. ДТА-кривые для образцов Ag_xTiTe_2 вблизи перехода, связанного с коллапсом полярной зоны. Содержание серебра x указано около кривых. Немонотонности вблизи комнатной температуры связаны с нестабильностью режима измерений при включении дериватографа.

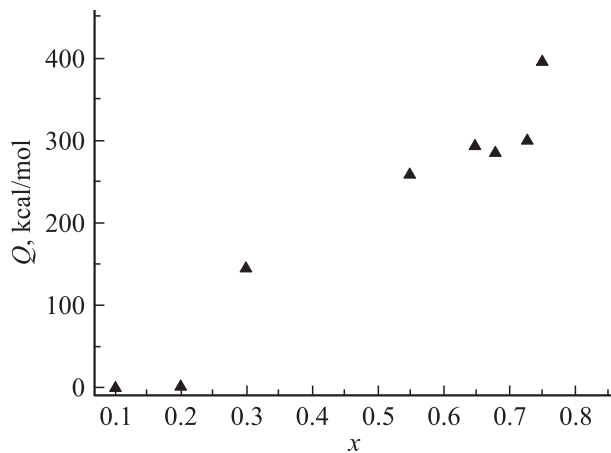


Рис. 2. Величина теплового эффекта Q как функция x содержания серебра в Ag_xTiTe_2 .

является результатом слишком большого шага изменения концентрации. Реальная же зависимость должна быть плавной, соответствующей изменению функции вблизи порога протекания. В области x , лежащей между порогами протекания, зависимость $Q(x)$ близка к прямой линии. Вероятно, это можно интерпретировать как результат накопления одинаковых центров локализации, приводящего к монотонному росту ширины полярной зоны. Вблизи порогового состава $x = 0.707$ наблюдается отклонение от простой зависимости, и последние точки, попадающие в область $x > 0.7$, можно интерпретировать как резкое увеличение наклона кривой $Q(x)$. Согласно приведенным выше рассуждениям, это должно соответствовать увеличению ширины полярной зоны вследствие достижения протекания по центрам Ag-Ti-Ag . Этот же вывод следует из анализа концентрационной зависимости проводимости и коэффициента Зеебека [10].

Высокотемпературная часть температурных зависимостей магнитной восприимчивости χ показана на рис. 3. Как видно, нагрев приводит к некоторому возрастанию величины χ . Аналогичный эффект наблюдался в системе Ni_xTiSe_2 [12], где величина кюри-вейссовского вклада также мала вследствие подавления магнитного момента Ni гибридизацией его $3d$ -орбиталей с состояниями решетки-матрицы [13]. Столь необычную форму зависимости $\chi(T)$ удалось объяснить как результат присутствия вблизи уровня Ферми зоны с высокой плотностью состояний, по всей видимости, полярной природы. Такое же объяснение уместно и для системы Ag_xTiTe_2 , где наличие такой зоны следует из многих термодинамических и кинетических данных [14]. Сложный характер зависимости $\chi(T)$ не позволяет непосредственно связать величину χ с плотностью состояний на уровне Ферми. Однако концентрационная зависимость величины χ

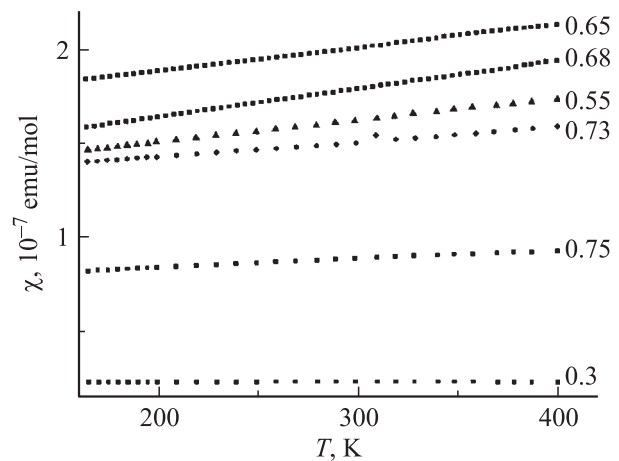


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ системы Ag_xTiTe_2 в области температур, примыкающей к температуре КПЗ. Содержание серебра x указано рядом с каждой зависимостью.

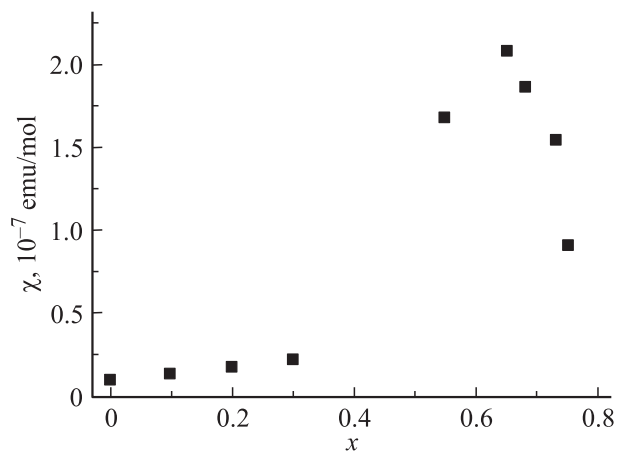


Рис. 4. Изотемпературная концентрационная зависимость магнитной восприимчивости χ системы Ag_xTiTe_2 при температуре $T = 350$ К.

позволяет наблюдать изменение плотности состояний на уровне Ферми. Это связано с тем, что поправка к температурно-независимой величине χ намного меньше самой этой величины. Так, в работе [13] для системы Ni_xTiSe_2 показано, что поправка меньше самой величины на пять порядков. Величина χ , измеренная при температуре 350 К, приведена на рис. 4 как функция содержания серебра. Видно, что увеличение концентрации серебра и, следовательно, вносимых электронов приводит к тому, что уровень Ферми „сканирует“ плотность состояний, пробегая через узкую зону, максимальная плотность состояний которой приходится на состав с $x = 0.65$. Это значение x не совпадает ни с одним из порогов протекания, так что природа состояний в этой зоне имеет скорее металлизированный характер. Это подтверждается металлическим характером проводимости при температурах ниже температуры КПЗ [9].

Следует отметить, что при содержании серебра, превышающем $x = 0.65$, наблюдается уменьшение величины χ с ростом x . Это указывает на уменьшение плотности состояний в этом интервале концентраций. Однако величина теплового эффекта демонстрирует монотонную зависимость, увеличиваясь во всем интервале концентраций $x > 0.3$. Ясно, что если основной причиной скачкообразности перехода, сопровождающего КПЗ, являлось бы изменение ε , то и зависимость величины теплового эффекта $Q(x)$ была бы функцией с максимумом. С другой стороны, наблюдаемое поведение $Q(x)$ в области $x > 0.55$ совпадает с концентрационной зависимостью сдвига уровня Ферми при КПЗ, обнаруживающей монотонный рост вплоть до $x = 0.75$ [1].

Таким образом, тепловой эффект должен быть связан со сдвигом уровня Ферми при КПЗ (поляронным сдвигом), который есть ни что иное как изменение свободной энергии электронной подсистемы при переходе. Величина его связана с величиной поляронного сдвига, и он появляется только при условии формирования поляронной зоны.

Список литературы

- [1] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. ФТТ **42**, 426 (2000).
- [2] Ю.А. Фирсов. Поляроны. Наука, М. (1975).
- [3] N.F. Mott, E.A. Davis. Electron processes in non-crystalline materials. Clarendon Press, Oxford (1979).
- [4] A.S. Alexandrov, N. Mott. Polarons and bipolarons. World Scientific Publ., Singapore (1995).
- [5] А.Н. Титов, А.Н. Скоморохов, А.А. Титов, С.Г. Титова, В.А. Семёнов. ФТТ **49**, 1460 (2007).
- [6] А.Н. Титов, Ю.М. Ярмошенко, М. Neumann, В.Г. Плещёв, С.Г. Титова. ФТТ **46**, 1628 (2004).
- [7] Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouanjiou, M. Danot, J. Rouxel. J. Solid State Chem. **17**, 9 (1976).
- [8] X.Y. Cui, H. Negishi, S.G. Titova, K. Shimada, A. Ohniski, 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).
- [9] A.N. Titov, S.G. Titova. J. Alloys Comp. **256**, 13 (1997).
- [10] А.Н. Титов. ФТТ **38**, 3126 (1996).
- [11] D.K.G. de Boer, C.F. van Bruggen, G.W. Bus, R. Coehoorn, C. Haas, G.A. Sawatsky. Phys. Rev. B **29**, 6797 (1984).
- [12] N.V. 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).
- [13] В.Г. Плещёв, Н.В. Топорова, А.Н. Титов, Н.В. Баранов. ФТТ **46**, 1153 (2004).
- [14] А.Н. Титов. Неорган. материалы **33**, 534 (1997).