

Поляронный сдвиг в интеркалатных соединениях дихалькогенидов титана

© С.Г. Титова, А.Н. Титов

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

E-mail: alexander.titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 21 марта 2006 г.)

На основе анализа литературных данных о величине и характере деформации решетки дихалькогенидов титана при интеркаляции переходных металлов и серебра получено условие стабильности поляронной формы локализации носителей заряда. Показано, что устойчивость поляронов определяется конкуренцией выигрыша в свободной энергии электронной подсистемы и квазиупругого вклада, связанного с взаимодействием заполненных оболочек интеркаланта и атомов ближайшего окружения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-02-96735-р_центр_a и программы Минобрнауки РНП.2.1.16945.

PACS: 62.20.Fe, 81.40.Lm

Структурным фрагментом дихалькогенидов титана является трехслойный пакет („сэндвич“), состоящий из гексагонального моноатомного слоя атомов титана, с обеих сторон координированного гексагональными же слоями селена. Пространство между такими композитными слоями доступно для внедрения (интеркаляции) посторонних объектов. Анализ структуры [1], электрических и магнитных свойств [2], а также фазовых диаграмм [3] интеркалатных соединений позволил заключить, что интеркаляция переходных металлов и серебра сопровождается образованием ковалентных центров, для краткости обозначаемых как $Ti-M-Ti$, M — интеркалат [4]. Эти центры действуют, с одной стороны, как ловушки для свободных электронов, а с другой — как центры одноосной деформации решетки-матрицы при сжатии ее в направлении оси c (нормали к плоскости слоев). Это обстоятельство позволяет рассматривать электроны, локализованные на центрах $Ti-M-Ti$, как примесные поляроны малого радиуса. Параметром, определяющим устойчивость поляронов, является величина поляронного сдвига $\Delta\mu$ — изменение величины энергии Ферми при локализации электронов на центрах $Ti-M-Ti$ [5]. Величину $\Delta\mu$ для системы M_xTiSe_2 удалось вычислить из условий равенства выигрыша в энергии электронов при их локализации и затраты энергии на деформацию решетки при формировании центров локализации [1]. Таким образом, изменение жесткости решетки и, следовательно, энергии, необходимой для ее деформации, способно приводить к потере, или наоборот, к приобретению устойчивости поляронной формы носителей заряда для одного и того же сорта интеркаланта. Влияние природы интеркаланта на устойчивость поляронов удалось связать с величиной эффективного потенциала ионизации внедренного иона I_{eff} в наблюдаемом зарядовом состоянии [1]. Ясно, что изменение жесткости решетки способно изменять постоянную экранировки интеркаланта и тем самым влиять на величину

I_{eff} . На примере системы $Ag-ZrSe_2$ было показано [6], что основную роль в экранировке I_{eff} играют электроны проводимости. Их концентрация изменяется в ряду $TiS_2-TiSe_2-TiTe_2$ от 10^{19} (TiS_2) до 10^{21} ($TiTe_2$) [7], обеспечивая усиление экранировки электрического потенциала интеркаланта, уменьшение величины I_{eff} и, следовательно, снижение устойчивости поляронов. В то же время поляризуемость атомов халькогена увеличивается с увеличением их веса, уменьшая жесткость решетки и повышая устойчивость поляронов в рассматриваемом ряду решеток. Конкуренция этих факторов не позволяет *a priori* определить, будет устойчивость поляронов при утяжелении халькогена повышаться или понижаться. Настоящая работа посвящена установлению факторов, определяющих устойчивость поляронов на основе анализа данных по деформации решетки в интеркалатных соединениях различных дихалькогенидов титана.

1. Результаты и обсуждение

В области концентрации интеркаланта, меньшей порога протекания по областям решетки, искаженным вблизи центров деформации, концентрационные зависимости параметров имеют линейную форму [8]. Это позволяет трактовать процесс интеркаляции как результат замещения центров $Ti-V-Ti$ (V — вакансия) центрами $Ti-M-Ti$, отличающихся размерами. Тогда размер (в направлении оси c) кластера $Ti-V-Ti$ может быть оценен как c -параметр для исходного материала TiX_2 , а размер кластера $Ti-M-Ti$ — как результат экстраполяции линейной зависимости $c(x)$ на состав $x = 1$. Разность между этими размерами дает искомую величину деформации Δc_0 , сопровождающей формирование ковалентного центра. Размеры кластеров $Ti-M-Ti$, полученные описанным способом, приведены в таблице. Отсутствие данных для Ti_xTiS_2 и Ag_xTiS_2 связано с тем, что в этих материалах наблюдается не сжатие, а

Характеристические размеры (Å) кластеров Ti–M–Ti для интеркалатных соединений $M_x\text{TiX}_2$, $X = \text{S, Se, Te}$, рассчитанные по рентгенографическим данным

Кластер	Халькоген					
	S ($c_0 = 5.695 \text{ \AA}$)		Se ($c_0 = 6.008 \text{ \AA}$)		Te ($c_0 = 6.451 \text{ \AA}$)	
	c_0 ($x = 1$)	$\Delta c_0, \text{ \AA}$	c_0 ($x = 1$)	$\Delta c_0, \text{ \AA}$	c_0 ($x = 1$)	$\Delta c_0, \text{ \AA}$
Ti–Ti–Ti			5.953 [9]	0.055	6.065 [10]	0.396
Ti–Cr–Ti	5.662 [11]	0.033	5.875 [1]	0.133	6.103 [13]	0.358
Ti–Fe–Ti	5.545 [11]	0.15	5.837 [1]	0.171	6.092 [14]	0.369
Ti–Co–Ti	5.431 [11]	0.264	5.583 [1]	0.425	5.857 [15]	6.604
Ti–Ni–Ti	5.509 [11]	0.186	5.611 [12]	0.397	5.879	0.5819
Ti–Ag–Ti			6.008 [1]	0	6.319 [16]	0.142

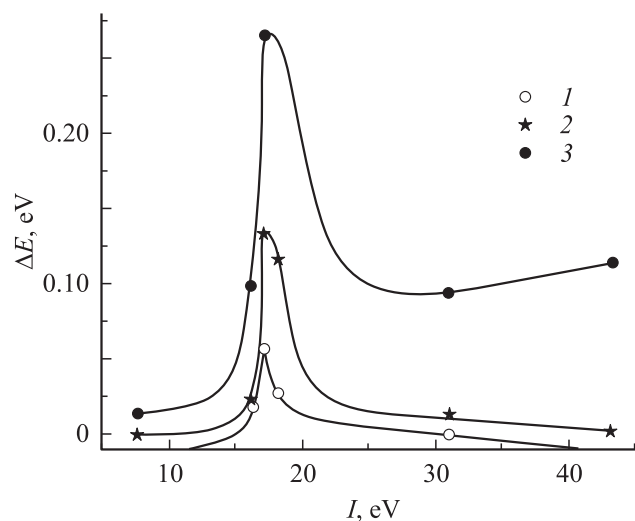
напротив, расширение решетки в направлении оси c при интеркаляции. Очевидно, это означает отсутствие в них центров локализации и, следовательно, нерименимость этого подхода. Данные для системы Ni_xTiTe_2 в настоящее время отсутствуют.

Энергия деформации решетки может быть рассчитана как $S \cdot (\Delta c_0)^2 / \kappa_c \cdot c_0$, где $S = a_0^2 \cdot \sin 60^\circ$ — площадь базисной плоскости элементарной ячейки, Δc_0 — разность параметров c_0 для TiX_2 и $M\text{TiX}_2$, κ_c — сжимаемость в направлении c_0 . Очевидно, что сжимаемость может быть функцией концентрации интеркаланта.

Однако в области концентраций, где искаженные кластеры обычно рассматривают как изолированные, величину сжимаемости можно считать совпадающей с сжимаемостью для исходного TiX_2 . Именно эта область концентраций и использовалась для определения характеристического размера кластера.

Сжимаемость TiS_2 измерялась неоднократно (см. [17] и ссылки в ней) и составляет $\kappa_c = 1.46 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. Сжимаемость TiSe_2 была определена нами [1] из барической зависимости постоянных решетки и составила: $\kappa_c = 1.53 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. Сжимаемость TiTe_2 измерялась аналогично TiSe_2 , однако ее величину определить не удалось из-за сильного поглощения рентгеновского излучения, связанного, вероятно, с присутствием столь тяжелого атома как Te. Это обстоятельство вынудило нас оценить величину сжимаемости TiTe_2 , используя предположение о ее линейной зависимости от атомного веса халькогена. Для этого сравнивались сжимаемость TiX_2 как функции числа электронов халькогена (16, 34 и 52 соответственно) (I), его ионного (II) и ковалентного радиуса (III) [18] и параметра элементарной ячейки c_0 для TiX_2 (IV). Полученные значения сжимаемости TiTe_2 составляют $\kappa_c = 1.604(1) \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ (I), $1.645(1) \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ (II), $1.635(1) \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ (III) и (IV). Тот факт, что оценка по ковалентному радиусу и величине c_0 дают одинаковое значение, заставляет предпочесть именно этот способ. Оценка по общему числу электронов груба, поскольку внешние электроны вносят более эффективный вклад в экранировку и поляризуемость решетки.

Энергия деформации решетки при образовании поляронов, рассчитанная с использованием данных таблицы и величин κ_c , приведена на рисунке в зависимости от табличных значений потенциала ионизации внедренного иона металла I (без учета экранировки) [19]. Для всех трех материалов TiS_2 , TiSe_2 и TiTe_2 зависимость имеет сходный вид с максимумом деформации вблизи $I = 17 \text{ eV}$, что соответствует потенциалу ионизации Co^{2+} . Поскольку относительное положение точек на этой зависимости определяется степенью заполнения поляронной зоны [1], которая в свою очередь зависит от энергии связи электрона с ковалентным центром, следует ожидать одинаковой величины энергии связи зоны примесных состояний, соответствующих центрам Ti–M–Ti, вне зависимости от природы халькогена. В настоящее время непосредственная проверка этого вывода возможна для систем Fe_xTiX_2 , $X = \text{S, Se, Te}$. Для этих систем имеются данные, полученные методом фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разреше-



Зависимость энергии деформации решетки (поляронного сдвига) от эффективного потенциала ионизации внедренного иона металла для TiS_2 (1), TiSe_2 (2) и TiTe_2 (3). Линии проведены произвольно.

нием (ARPES), которые позволяют непосредственно определить энергию связи примесных состояний. Как следует из работ [20,21], энергия связи примесных состояний для систем Fe_xTiSe_2 и Fe_xTiTe_2 одинакова и составляет 0.3 eV. Для системы Fe_xTiS_2 данные получены с гораздо более низким энергетическим разрешением, как раз составляющим 0.3 eV [22]. Отчетливо видно, что внедрение железа приводит к росту плотности состояний на уровне Ферми. Это обстоятельство можно интерпретировать как появление примесных состояний с энергией связи в диапазоне 0–0.3 eV. Следовательно, ни величина поляризуемости атомов решетки, ни изменение концентрации электронов проводимости в 100 раз не оказывают существенного влияния на величину постоянной экранировки потенциала ионизации атома примеси. Это противоречит выводам работы [6], о том, что электроны проводимости должны экранировать потенциал примеси. Вероятно, указанное расхождение связано с тем обстоятельством, что концентрация электронов проводимости в TiSe_2 уже достаточно велика и дальнейшее ее увеличение не влияет на эффективность экранировки.

Величина деформации убывает в ряду $\text{TiTe}_2 \rightarrow \text{TiSe}_2 \rightarrow \text{TiS}_2$. Этот факт противоречит выводу о постоянстве энергии связи поляронной зоны вне зависимости от природы халькогена. Действительно, сохранение формы зависимости поляронного сдвига от потенциала ионизации свидетельствует о его постоянстве во всех интеркалатных системах. Однако величина поляронного сдвига по определению совпадает с энергией деформации решетки, которая явно отличается для $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. По-видимому, причиной этого является не учитываемый в рассмотренной модели вклад чисто ионных взаимодействий заполненных оболочек иона интеркаланта и халькогена из его ближайшего окружения. Действительно, в случае когда связь интеркаланта с решеткой-матрицей является чисто ионной, наблюдается увеличение параметра c_0 при интеркаляции даже столь маленьких объектов как ион Li^+ [23]. Ясно, что внедрение ионов переходных металлов также должно приводить к расширению решетки. Наблюдаемое ее сжатие в направлении оси c является результатом конкуренции более сильного ковалентного взаимодействия с более слабым ионным. Ясно, что увеличение ширины межслоевого пространства в ряду $\text{TiTe}_2 \rightarrow \text{TiSe}_2 \rightarrow \text{TiS}_2$ должно приводить к ослаблению ионного отталкивания и увеличению наблюдаемой величины деформации при постоянной величине поляронного сдвига. Это обстоятельство позволяет оценить величину упругого взаимодействия. Для этого следовало бы сравнить радиусы ионов интеркаланта с размером доступного пространства занимаемой ими позиции в структуре. Такое сравнение однако затрудняется тем, что характер химической связи далек от предельных случаев чисто ковалентной или чисто ионной связи. Это не позволяет использовать табличные данные для оценки радиусов ионов — участников взаимодействия. Тем не менее видно, что именно такое упругое взаимодействие

может служить причиной уменьшения величины деформации сжатия при уменьшении ширины межслоевого пространства.

Изложенное выше означает, что приложение внешнего давления к интеркалатным соединениям должно приводить к понижению устойчивости поляронного состояния носителей заряда. Этот вывод кажется странным, поскольку образование поляронов приводит к сжатию решетки, и внешнее давление, казалось бы, должно облегчать этот процесс. Тем не менее именно усилением ионного отталкивания можно объяснить наблюдавшийся ранее, но не получивший объяснения эффект распада поляронов при приложении внешнего давления в системе Fe_xTiSe_2 [24].

Наконец, полученные зависимости величины деформации от потенциала ионизации позволяют предсказать величину деформации для тех материалов, которые до сих пор не были синтезированы. Полученное таким образом значение деформации Δc_0 для системы $\text{Ni}-\text{TiTe}_2$ приведено в таблице курсивом вместе с размером кластера $\text{Ti}-\text{Ni}-\text{Ti}$.

Список литературы

- [1] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. ФТТ **42**, 1567 (2000).
- [2] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин. ФТТ **42**, 2029 (2000).
- [3] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. ФТТ **40**, 1187 (1998).
- [4] A. Titov, S. Titova, M. Neumann, V. Pleschev, Yu. Yarmoshenko, L. Krasavin, A. Dolgoshein, A. Kuranov. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **311**, 161 (1998).
- [5] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. ФТТ **42**, 425 (2000).
- [6] А.Н. Титов, З.А. Ягафарова, Н.Н. Биккулова. ФТТ **45**, 1968 (2003).
- [7] J.A. Wilson. Phys. Stat. Sol. (b) **86**, 11 (1978).
- [8] А.Н. Титов, Ю.М. Ярмошенко, М. Neumann, В.Г. Плещёв, С.Г. Титова. ФТТ **46**, 1628 (2004).
- [9] О.Ю. Панкратова, Л.И. Григорьева, Р.А. Звинчук, А.В. Суворов. ЖНХ **38**, 410 (1993).
- [10] F. Raaum, F. Gronvold, A. Kjekshus, H. Haraldsen. Z. Anorg. Chem. **317**, 91 (1962).
- [11] M. Inoue, H. Negishi. J. Phys. Chem. **90**, 235 (1886).
- [12] В.Г. Плещёв, Н.В. Топорова, А.Н. Титов, Н.В. Баранов. ФТТ **46**, 1153 (2004).
- [13] T.V. Kuznetsova, A.N. Titov, Yu.M. Yarmoshenko, E.Z. Kurmaev, A.V. Postnikov, V.G. Pleschev, B. Eltner, G. Nikolay, D. Ehm, S. Schmidt, F. Reinert, S. Huefner. Phys. Rev. B **72**, 085418 (2005).
- [14] В.Г. Плещёв, А.Н. Титов, С.Г. Титова, А.В. Куранов. Неорган. материалы **33**, 1333 (1997).
- [15] В.Г. Плещёв, А.Н. Титов, С.Г. Титова. ФТТ **45**, 409 (2003).
- [16] A.N. Titov, S.G. Titova. J. Alloys Comp. **256**, 13 (1997).
- [17] D.R. Allan, A.A. Kelsey, S.L. Clark, R.J. Angel, G.J. Ackland. Phys. Rev. B **57**, 5106 (1998).
- [18] Л. Полинг. Общая химия / Под ред. Г.М. Мануйлова. Мир, М. (1974). 856 с.

- [19] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлахова. Энергоатомиздат, М. (1991). 414 с.
- [20] X.Y. Cui, H. Negishi, S.G. Titova, K. Shimada, A. Ohnishi, M. Higashiguchi, Y. Miura, S. Hino, A.M. Jahir, A. Titov, H. Bibadi, S. Negishi, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Sasaki. *Phys. Rev. B* **73**, 085 111 (2006).
- [21] K. Yamazaki, K. Shimada, H. Negishi, F. Xu, A. Ino, M. Higashiguchi, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Sasaki, S. Titova, A. Titov, Yu.M. Yarmoshenko. *Physica B: Condensed Matter* **351**, 262 (2004).
- [22] T. Matsushita, S. Suga, Y. Tanake, H. Shigeoka, T. Nakatani, T. Okuda, T. Terauchi, T. Shishidou, A. Kimura, H. Daimon, S.-J. Oh, A. Kakizaki, Toyohiko Kinoshita, H. Negishi, M. Inoue. *J. Electron. Spectr.* **78**, 477 (1996).
- [23] T. Hibma. Structural Aspects of Monovalent Cation Intercalates of Layered Dichalcogenides. In: *Intercalation Chemistry* / Eds M.S. Wittingham, A.J. Jacobsen. Acad. Press, London (1982). P. 285.
- [24] А.Н. Титов, В.В. Щенников, Л.С. Красавин, С.Г. Титова. *Изв. АН. Сер. физ.* **66**, 869 (2002).