

Фазовые диаграммы интеркалатных материалов с поляронным типом локализации носителей

© А.Н. Титов, А.В. Долгошеин

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.titov@usu.ru
alexander.dolgoshein@usu.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 1999 г.)

Изучено влияние взаимного расположения уровня Ферми и положения поляронной зоны на вид фазовой диаграммы. Справедливость полученного критерия устойчивости фаз проверена на примере TiSe_2 и TiTe_2 , интеркалированных серебром.

Настоящая работа поддержана РФФИ (грант № 97-03-33615а) и Министерством образования РФ (грант № 97-0-7.1-169).

Фазовые диаграммы интеркалатных соединений на основе слоистых дихалькогенидов титана с общей формулой $M_x\text{TiX}_2$ ($M = \text{Ag, Ti, Cr, Fe, Co, Ni}$; $X = \text{Se, Te}$) могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся соединения с $M = \text{Ti, Cr, Fe, Co, Ni}$. При малых концентрациях интеркаланта эти материалы демонстрируют наличие областей неупорядоченного твердого раствора [1–3]. Ко второй группе относятся материалы с $M = \text{Ag}$, где внедрение сколь угодно малых количеств интеркалата приводит к распаду на фазу, обогащенную серебром, и исходный материал [4,5]. Ранее было показано, что интеркаляция дихалькогенидов титана указанными металлами приводит к локализации носителей заряда в форме поляронов малого радиуса, которые могут вносить основной вклад в термодинамические функции [6,7]. С этой точки зрения материалы первой и второй групп отличаются различным положением поляронной зоны относительно уровня Ферми исходного материала. В материалах первой группы поляронные состояния расположены ниже уровня Ферми и могут наблюдаться с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [6]. В материалах второй группы кинетические свойства [8,9] и поведение термодинамических функций [10] могут быть объяснены только в рамках предположения о наличии поляронной зоны выше уровня Ферми исходного материала. Очевидно, различие фазовых диаграмм этих двух групп материалов следует связывать с различной концентрационной зависимостью термодинамических функций, что связано с различным положением поляронной зоны относительно уровня

Ферми интеркалируемого материала. Поскольку основное отличие поляронного типа локализации носителей заряда состоит в существовании температурной зависимости плотности состояний, то представляется разумным изучить влияние положения уровня Ферми на изменение его положения при коллапсе поляронной зоны (поляронный сдвиг).

Для этого было предпринято моделирование концентрационных зависимостей химического потенциала, полученных из уравнения электронейтральности, аналогично [11]

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = p_v + N, \quad (1)$$

где p_v — концентрация дырок, N — концентрация интеркалата. При этом плотность состояний в зоне проводимости записывалась в виде суммы исходной и примесной

$$\rho = \rho_1 + \rho_2, \quad (2)$$

$$\rho_1 = (1 - g(x)) \rho_0(\varepsilon),$$

$$\rho_2 = g(x) N \Delta / \{(\varepsilon - E_p)^2 + \Delta^2\}, \quad (3)$$

где $\rho_0(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$ — обычная зонная плотность состояний в случае квадратичного закона дисперсии (т.е. плотность состояний в исходном материале), $g(x)$ — функция, связывающая концентрацию центров локализации и концентрацию интеркалата в зависимости от характера упорядочения последнего, Δ — ширина примесной зоны, E_p — ее положение. Поскольку

Параметры электронной структуры, полученные из подгонки края области гомогенности для Ag_xTiSe_2 и Ag_xTiTe_2 , вместе с литературными данными

Параметр	Ag_xTiSe_2		Ag_xTiTe_2		
	Эффективная масса электрона m_e	$0.5m_0$	$1.7m_0$ [12]	$0.59m_0$	$0.1m_0$ [10]
Эффективная масса дырки m_h	$1.0m_0$	$0.2m_0$ [12]	$2.4m_0$	$2.9m_0$ [10]	$m_e + m_h = 3$ [9]
Положение поляронной зоны E_p , eV	0.28		0.73	0.75 [10]	

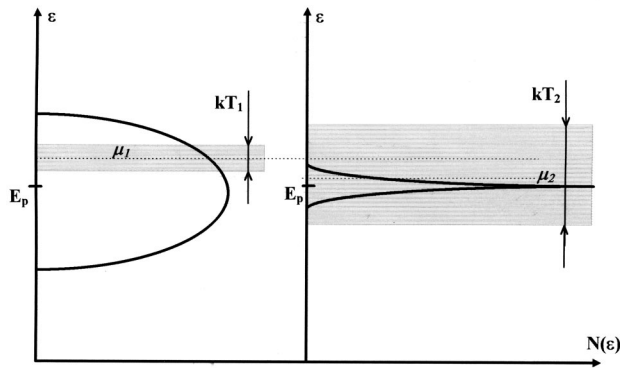


Рис. 1. Схема коллапса полярной зоны при увеличении температуры ($T_2 > T_1$).

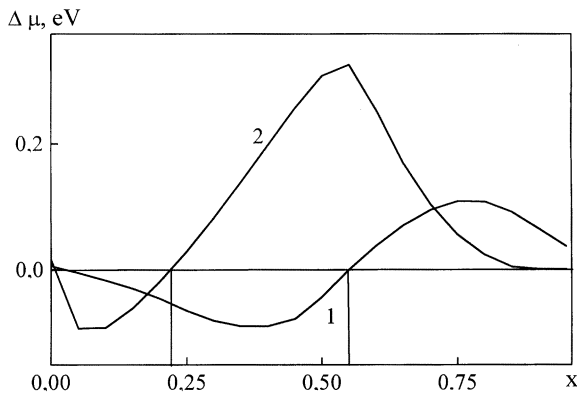


Рис. 2. Изменение химического потенциала (поляронный сдвиг) Ag_xTiTe_2 (1) и Ag_xTiSe_2 (2) как функция концентрации. Вертикальные линии соответствуют границам однофазных областей.

структурные исследования Ag-TiSe_2 и Ag-TiTe_2 не обнаруживают упорядочения интеркалата вдоль оси c , то концентрация поляронных центров может быть записана в газовом приближении (как в [9]), а функция $g(x)$ имеет вид $g(x) = 2x(1-x)$, где x — концентрация интеркалата.

Таким образом, рассчитывали концентрационные зависимости химического потенциала для случая широкой примесной зоны (2 eV) и для случая узкой примесной зоны (0.001 eV) при температурах соответственно ниже (100 K) и выше (550 K) ее коллапса (рис. 1). Значения всех остальных параметров фиксировались.

Численные значения эффективных масс электрона и дырки, характер разупорядочения в подрешетке интеркалата выбирались близкими к реальным для TiSe_2 [12] и TiTe_2 [9,13].

Концентрационная зависимость поляронного сдвига, полученного вычитанием этих двух зависимостей (рис. 2), демонстрирует наличие максимума и имеет отрицательные значения при малых концентрациях носителей заряда. По определению, $\Delta\mu/\Delta T$ — энтропия электронной подсистемы, которая с учетом неизменности вибрационного вклада [14] и в предположении

постоянства конфигурационного вклада (отсутствии перехода порядок–беспорядок) может быть приравнена к общей энтропии материала в температурном интервале, включающем коллапс полярной зоны. Очевидно, что физический смысл имеет та область концентраций, для которой $\Delta\mu/\Delta T > 0$. Поэтому условие $\Delta\mu/\Delta T = 0$ (т.е. $\Delta\mu = 0$) на границе однофазной области ($x = 0.22$ в Ag-TiSe_2 [4] и $x = 0.55$ в Ag-TiTe_2 [5]) позволяет определить параметры спектра носителей заряда в этих системах. Значения параметров, полученные указанным способом, вместе с литературными данными приведены в таблице.

Как видно из таблицы, для Ag_xTiTe_2 наблюдается удовлетворительное согласие полученного значения E_p с данными работы [10]. Расхождения в значениях эффективных масс носителей для Ag_xTiTe_2 , полученных в данной работе и в [10], вероятно, связаны с тем, что в [10] пренебрегали концентрационной зависимостью вибрационного вклада, что, по-видимому, некорректно, поскольку при изменении концентрации примесей изменяется число фононных мод. В настоящей работе сравнение с экспериментом проводилось в одной точке (на границе однофазной области), где при фиксированной концентрации вибрационный вклад постоянен [14]. Расхождение полученных величин параметров с литературными данными для TiSe_2 может быть связано с тем, что эффективные массы носителей в [12] определялись для низкотемпературного ($T \sim 200$ K) состояния с волной зарядовой плотности, а настоящие исследования проводились при температурах выше температуры распада этого состояния ($T \sim 500$ K).

Таким образом, в общем виде зависимость поляронного сдвига от взаимного расположения μ и E_p , представленная на рис. 3, определяет критерий устойчивости фаз с поляронным типом локализации носителей. В случае соединений, интеркалированных переходными металлами, $\mu > E_p$, т.е. соединение устойчиво при любой концентрации интеркалата. Если же $\mu < E_p$ (как, например, в Ag_xTiSe_2), то соединение устойчиво, начиная с концентраций, соответствующих $\mu - E_p = 0$.

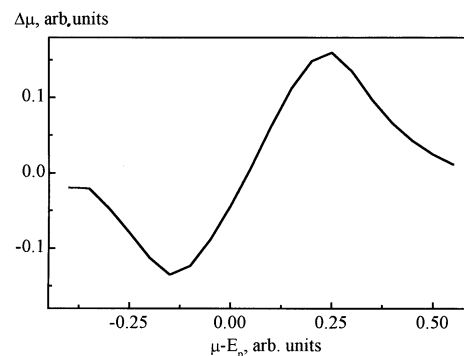


Рис. 3. Схема зависимости поляронного сдвига от взаимного расположения химического потенциала (μ) и положения полярной зоны (E_p).

Список литературы

- [1] Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouanjiou, M. Danot, J. Rouxel. *J. Solid State Chem.* **17**, 9 (1976).
- [2] О.Ю. Панкратова, Л.И. Григорьева, Р.А. Звинчук, А.В. Суворов. *ЖНХ* **38**, 3, 410 (1993).
- [3] Y. Tazuke, T. Takeyama. *J. Phys. Soc. Japan* **66**, 3, 827 (1997).
- [4] А.Н. Титов, С.Г. Титова. *ФТТ* **37**, 2, 567 (1995).
- [5] А.Н. Титов. *Неорганич. матер.* **33**, 5, 534 (1997).
- [6] A. Titov, S. Titova, M. Neumann, V. Pleschev, Yu. Yarmoshenko, L. Krasavin, A. Dolgoshein, A. Kuranov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **311**, 161 (1998).
- [7] В.Г. Плещев, А.Н. Титов, А.В. Куранов. *ФТТ* **39**, 9, 1618 (1997).
- [8] В.М. Антропов, А.Н. Титов, Л.С. Красавин. *ФТТ* **38**, 4, 1288 (1996).
- [9] A.N. Titov, S.G. Titov. *J. Alloys Comp.* **256**, 13 (1997).
- [10] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. *ФТТ* **40**, 7, 1187 (1998).
- [11] А.Н. Титов, Х.М. Биккин. *ФТТ* **34**, 11, 3593 (1992).
- [12] А.П. Силин. *ФТТ* **20**, 11, 1983 (1978).
- [13] D.K.G. de Boer, C.F. van Bruggen, G.W. Bus, R. Coehoorn, C. Haas, G.A. Sawatsky, H.W. Myron, D. Norman, H. Padmore. *Phys. Rev.* **B29**, 12, 6797 (1984).
- [14] A.S. Alexandrov, N.F. Mott. *Polarons and bipolarons*. World Scientific, Singapore (1995). P. 191.