

Исследование диселенида циркония, интеркалированного серебром

© А.Н. Титов, З.А. Ягафарова*, Н.Н. Биккулова*

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

* Стерлитамакский государственный педагогический институт,
453103 Стерлитамак, Россия

E-mail: Alexander.Titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2003 г.)

Для впервые синтезированного интеркалированного материала Ag_xZrSe_2 получены изотемпературные разрезы фазовой диаграммы в интервале 423–523 К и при комнатной температуре. Обнаружено существование двух соединений с химической формулой $\text{Ag}_{1/8}\text{ZrSe}_2$ и $\text{Ag}_{1/4}\text{ZrSe}_2$, из которых при комнатной температуре стабильно только второе. Изучены структура и электрические свойства этого материала. Полученные результаты указывают на поляронную форму локализации носителей заряда. Сравнение с изоструктурными интеркалатными соединениями указывает на то, что основную роль в экранировке потенциала примеси играют свободные носители заряда.

Работа поддержана Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32620 и 01-03-96502).

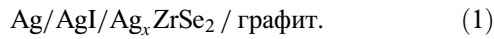
Интеркалирование диселенида и дителлурида титана переходными металлами и серебром приводит к деформации решетки — сближению сандвичей решетки-матрицы и локализации носителей в форме поляронов малого радиуса [1]. В то же время степень локализации оказывается существенно большей в случае более тяжелого атома халькогена. Так, для дисульфида титана интеркаляция серебра вообще не приводит к локализации носителей заряда [2], а интеркаляция железа — к крайне слабой локализации [3] (поляронный сдвиг, определенный как энергия деформации решетки, близок к нулю [4]). В то же время интеркаляция этих металлов в дителлурид титана приводит к сильной локализации [1] даже в случае серебра [5]. Кажется очевидным, что это различие может быть объяснено различием поляризуемости решетки: чем выше поляризуемость, тем сильнее локализация. При этом следует учитывать два основных вклада в поляризуемость: поляризуемость носителей заряда, определяющуюся плотностью состояний на уровне Ферми [2], и поляризуемость ионных остовов, зависящую от числа электронных оболочек ионов. В случае интеркалатных соединений дихалькогенидов титана ситуация осложняется тем, что в ряду TiS_2 – TiSe_2 – TiTe_2 наблюдается одновременно как увеличение плотности состояний на уровне Ферми из-за растущего перекрытия валентной зоны и зоны проводимости [6], так и увеличение поляризуемости ионных остовов из-за утяжеления халькогенов. Как представляется, разделить эти вклады можно, исследуя интеркалатные соединения дихалькогенидов циркония и, в частности, ZrSe_2 . Этот изоструктурный дихалькогенид титана материал является полупроводником со щелью на уровне Ферми (что объединяет его с TiS_2) и обладает увеличенной по сравнению с TiSe_2 поляризуемостью ионных остовов из-за большего веса Zr по сравнению с Ti. Таким образом, сравнение степени локализации носителей заряда ZrSe_2 ,

TiS_2 и TiSe_2 при интеркаляции одним и тем же металлом, например серебром, позволит решить, какой из указанных вкладов является определяющим в процессе образования поляронов. Этому и посвящена настоящая работа.

1. Эксперимент

Материал для приготовления образцов получен ампульным синтезом из элементов: Zr иодидной очистки (чистота 99.95), Se марки ОСЧ 19-5 (чистота 99.999), электролитически очищенное серебро (чистота 99.995). На первом этапе синтеза навески с гранулированным цирконием и селеном запаивались в откачанные до 10^{-5} torr кварцевые ампулы и спекались в течение 7–10 дней при температуре 1100–1200 К. Затем полученный материал ZrSe_2 в стехиометрических пропорциях соединялся с серебром, запаивался в откачанные до 10^{-5} torr пирексовые ампулы и выдерживался 100 часов при температуре 650–720 К. Полученный таким образом AgZrSe_2 оказывался, как правило, однородным в пределах точности рентгеноструктурного анализа (ДРОН-4-13, CuK_α -излучение, комнатная температура). Измерения электропроводности и коэффициента Зеебека проводились в атмосфере осушенного и очищенного от кислорода азота (остаточное давление примесей не более 10^{-15} torr) на поликристаллических холоднопрессованных образцах стандартным четырехзондовым методом. Высокая подвижность серебра в Ag_xZrSe_2 позволила использовать технику ЭДС электрохимических ячеек для получения концентрационной зависимости термодинамических функций и построения изотемпературных сечений фазовой диаграммы в координатах температура T –содержание серебра x . Содержание серебра при этом изменяли методом кулонометрического титрования, пропуская импульс тока известной амплитуды

и длительности через ячейку,



Температурный интервал работы такой ячейки определяется областью, в которой ионная проводимость AgI (электронного фильтра, блокирующего электронную проводимость) велика и гарантированно доминирует над электронной. Эти условия выполняются для области температур 450–600 К, где ионная проводимость превосходит электронную в 10^4 раз. Согласно [7], ЭДС ячейки (1) E связана с химическим потенциалом атома серебра, растворенного в Ag_xZrSe_2 μ_{Ag} следующим соотношением:

$$eE = -(\mu_0 - \mu_{\text{Ag}}), \quad (2)$$

где e — заряд электрона, μ_0 — химический потенциал серебра в стандартном состоянии (объемном куске серебра). Таким образом, зависимость ЭДС ячейки (1) от температуры и концентрации серебра позволяет определить границы однофазных областей.

2. Результаты и обсуждение

Зависимость удельной свободной энергии образования Ag_xZrSe_2 приведена на рис. 1 и имеет вид, характерный для материалов, у которых уровень Ферми расположен между дном зоны проводимости и серединой примесной зоны, имеющей поляронную природу [8]. На это указывает наличие двухфазной области, наблюдаемой в форме „плато“ на зависимости $E(x)$ и появляющейся при внедрении уже первых атомов серебра. Согласно правилу фаз Гиббса, независимость свободной энергии образования от концентрации одного из компонентов

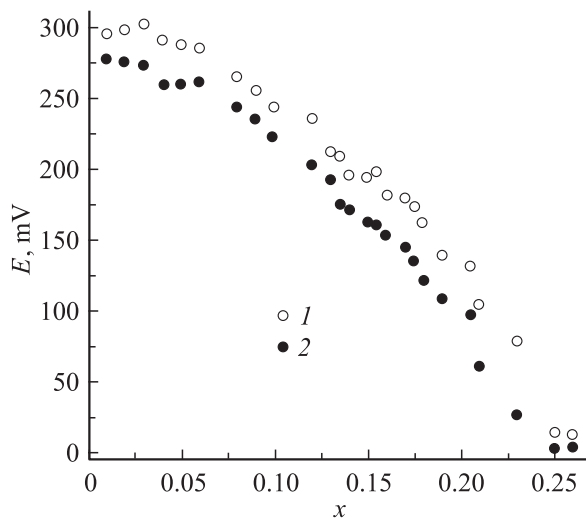


Рис. 1. Зависимость удельной свободной энергии образования Ag_xZrSe_2 как функция содержания серебра x при температуре 573 (1) и 423 К (2).

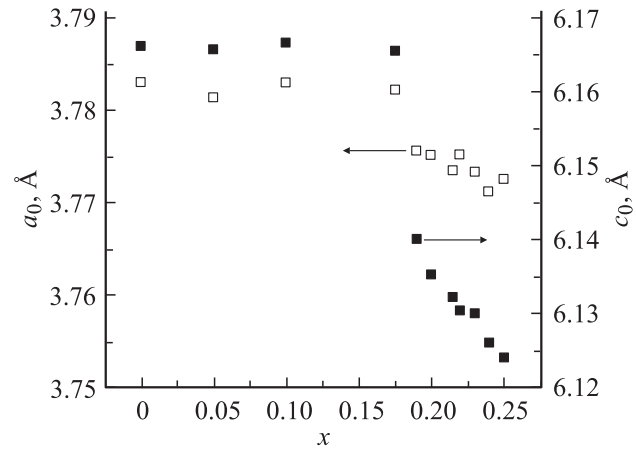


Рис. 2. Зависимость гексагональных постоянных решетки ZrSe_2 от концентрации внедренного серебра x при комнатной температуре.

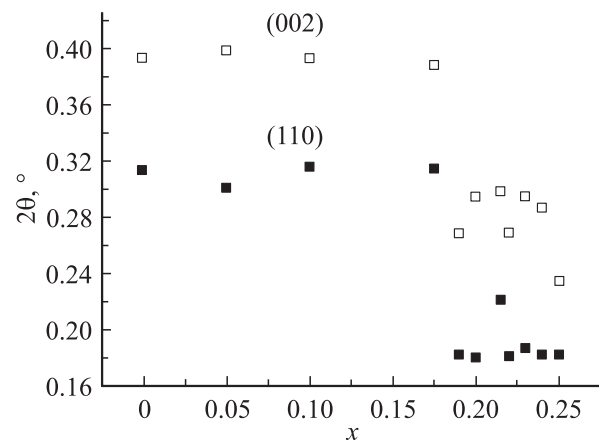


Рис. 3. Концентрационная зависимость полуширины линий (002) и (110) от содержания серебра в Ag_xZrSe_2 (представлена с помощью дифракционного угла 2θ).

в изобарно-изотермических условиях может быть объяснена только неоднородностью образца. Всего в системе $\text{Ag}-\text{ZrSe}_2$ наблюдается две однофазные области, которые определяются наклонными участками зависимости $E(x)$, с границами при $T = 473$ К $0.06 < x < 0.14$ и $0.175 < x < 0.23$.

При охлаждении до комнатной температуры наиболее бедная серебром фаза распадается, по-видимому, перитектически. Об этом свидетельствует независимость параметров решетки от концентрации внедренного серебра в области $x = 0-0.175$, полученная при комнатной температуре и приведенная на рис. 2. В этой области составов дифрактограммы Ag_xZrSe_2 ничем не отличаются от той, что получается для исходного ZrSe_2 . Такая же ситуация наблюдалась и для системы Ag_xTiSe_2 , где обе фазы TiSe_2 и $\text{Ag}_{0.25}\text{TiSe}_2$ имели близкие значения параметров, так что дифракционные линии от обеих фаз не разрешались [9]. С этим выводом согласуется и концентрационная зависимость ширины дифракционных ли-

ний для рефлексов (110), описывающих параметр a_0 гексагональной решетки, и рефлексов (002), описывающих параметр c_0 (рис. 3). Видно, что наблюдаются две области составов, отличающихся разной шириной линии. Вероятно, данное обстоятельство связано с тем, что близость параметров $ZrSe_2$ и $Ag_{0.175}ZrSe_2$ не позволяет разрешить линии каждой из этих фаз.

В области гомогенности единственной стабильной при комнатной температуре фазы, которую можно обозначить как $Ag_{0.25}ZrSe_2 = AgZr_4Se_8$, при $x > 0.175$ наблюдается уменьшение обеих постоянных решетки. Это свидетельствует об уменьшении объема элементарной ячейки $ZrSe_2$ вследствие внедрения серебра. Такое поведение отличает эту систему от того, что наблюдалось для интеркалатных материалов на основе дихалькогенидов титана, где сжатие в направлении оси c сопровождается ростом параметра a_0 , так что общий объем элементарной ячейки слабо растет с ростом концентрации интеркаланта. Традиционно уменьшение параметра c_0 в интеркалатных соединениях дихалькогенидов титана с поляронным типом локализации носителей заряда принято связывать со сближением слоев решетки-матрицы вследствие образования ковалентных центров $Ti-M-Ti$ (M — внедренный металл) [1,4]. Вероятно, то же самое происходит и в случае Ag_xZrSe_2 . Причиной образования таких центров считается гибридизация d_{z^2} -орбиталей переходного металла решетки-матрицы — Ti или Zr — и валентных состояний интеркаланта, в нашем случае $5s$ -состояний серебра. Причина сжатия решетки в пределах базисной плоскости остается не вполне ясной. Вероятно, такое поведение также может быть результатом возникновения ковалентных связей. Однако, в какой подрешетке они возникают и с какими состояниями связаны, еще предстоит выяснить.

Порошковая рентгенограмма $AgZr_4Se_8$ индексируется в тригональной сингонии с пространственной группой $P\bar{3}m1$, совпадающей с группой исходного $ZrSe_2$. При комнатной температуре не наблюдаются никаких признаков упорядочения серебра. Данное обстоятельство также является аргументом в пользу поляронной природы стабильности этой фазы — при температуре существенно ниже точки коллапса поляронной зоны упорядоченное состояние интеркаланта неустойчиво [10].

На рис. 4 представлены температурные зависимости электропроводности для составов $x = 0.20$ и 0.25 . Активационная зависимость проводимости, наблюдающаяся, несмотря на высокую концентрацию электронов, внесенных вместе с серебром ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), свидетельствует о том, что эти электроны не попадают в зону проводимости $ZrSe_2$, как того требовала бы модель жесткой зоны. Вероятно, перенос электронов при интеркалации происходит в зону гибридных состояний $Ag5s/Zr4d$, расположенных вблизи уровня Ферми. Температурную зависимость проводимости в области температур $T > 300 \text{ K}$ можно описать как $\sigma = \sigma_0 \exp(U/kT)$, где U — энергия активации. Увеличение абсолютной величины проводимости с ростом x и одновременное

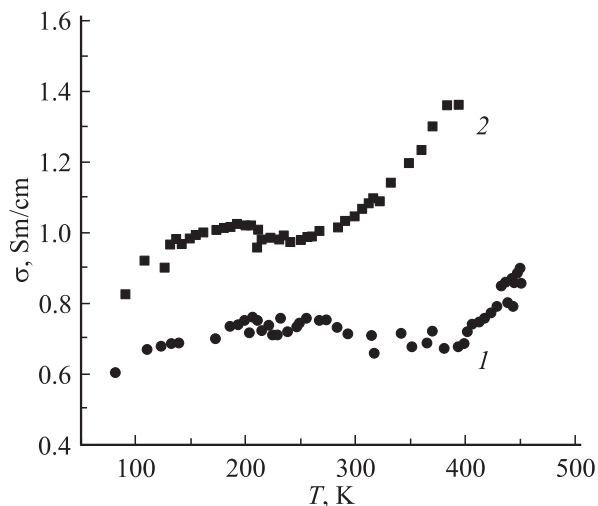


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости для двух составов Ag_xZrSe_2 , однофазных во всей исследованной области температур. x : 1 — 0.20, 2 — 0.25.

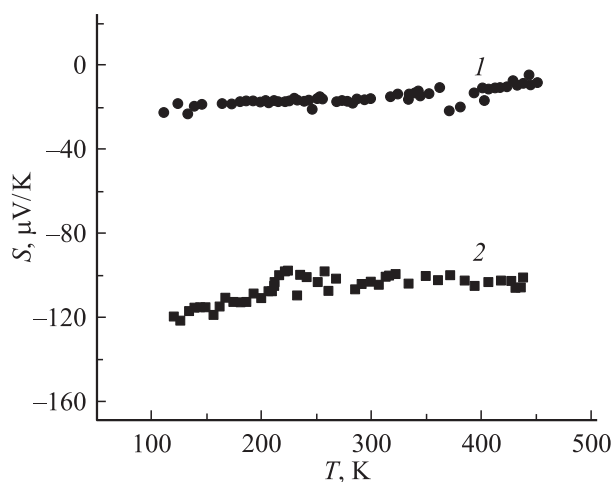


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента Зеебека для двух составов Ag_xZrSe_2 , однофазных во всей исследованной области температур. x : 1 — 0.25, 2 — 0.20.

увеличение энергии активации можно интерпретировать как результат увеличения вклада в проводимость локализованных электронов, внесенных вместе с серебром. С этим хорошо согласуется уменьшение величины коэффициента Зеебека с ростом x , а его температурная зависимость указывает на наличие нескольких типов носителей заряда (рис. 5). Предположительно, это могут быть собственные электроны и дырки $ZrSe_2$, а также примесные электроны серебра. Ковалентные центры $Zr-Ag-Zr$ одновременно являются как центрами локализации электронов проводимости, так и центрами деформации решетки. Такого рода объекты можно рассматривать как ковалентные поляроны.

Таким образом, экспериментальные результаты подтверждают ожидавшийся поляронный тип локализации

носителей заряда в системе Ag-ZrSe_2 . Как показано в [8], граница однофазного состояния с минимальным содержанием интеркаланта соответствует совпадению уровня Ферми и середины зоны поляронных состояний — в данном случае, зоны гибридных состояний $\text{Ag}5s/\text{Zr}4d$. Концентрация электронов, которые необходимо внести в материал для достижения заполнения этой зоны наполовину, зависит от ее положения относительно уровня Ферми исходного материала. А эта величина, в свою очередь, определяется величиной эффективного потенциала ионизации I_{eff} интеркалированного атома [4]. От табличного значения I_{eff} отличается на величину постоянной экранирования γ , так что $I_{\text{eff}} = \gamma I_i$, где I_i — потенциал ионизации свободного атома или иона. Для интеркалатных соединений на основе TiSe_2 величина постоянной экранирования была определена: $\gamma = 1/33$ [4]. При этом потенциал ионизации серебра, внедренного в TiSe_2 , $I_{\text{Ag}}^{\text{TiSe}_2} = \gamma 7.5763 \approx 0.23 \text{ eV}$ [11] соответствовал положению уровня Ферми примерно в середине поляронной зоны. Таким образом, внедрение атомов с потенциалом ионизации, меньшим, чем $I_{\text{eff}} = 0.23 \text{ eV}$, не должно было приводить к образованию ковалентных центров. Ближе всего по величине потенциала ионизации к $I_{\text{Ag}}^{\text{TiSe}_2}$ является $I_{\text{Li}}^{\text{TiSe}_2} = \gamma 5.3918 \approx 0.16 \text{ eV}$. Надежно установлено, что внедрение лития приводит к переносу заряда от интеркаланта на решетку TiSe_2 , при этом внесенные электроны остаются полностью свободными, без каких-либо признаков локализации [12]. По-видимому, данный факт является следствием того, что гибридная зона, возникающая при внедрении лития, располагается слишком высоко над уровнем Ферми и поэтому оказывается пустой. Очевидно, что положения зоны гибридных состояний относительно уровня Ферми исходного материала в случае внедрения серебра в TiSe_2 и ZrSe_2 будут различны из-за различия в величине γ . Тогда, если пренебречь дисперсией поляронной зоны, отношение ширины двухфазной области для этих материалов должно равняться отношению их постоянных экранирования $\gamma(\text{TiSe}_2)/\gamma(\text{ZrSe}_2) = 1.31$. Это позволяет определить величину $\gamma(\text{ZrSe}_2) \approx 1/25$. Следовательно, при внедрении в ZrSe_2 эффективный потенциал ионизации лития составляет $I_{\text{Li}}^{\text{ZrSe}_2} \approx 0.22 \text{ eV}$. Эта величина столь близка к критической, что представляется возможным образование ковалентных центров Ti-Li-Ti (поляронов).

В настоящее время в литературе имеются данные относительно соединений ZrSe_2 с литием. Согласно им, в системе Li_xZrSe_2 наблюдалось отсутствие зависимости параметров решетки от содержания интеркалированного лития вплоть до $x = 0.4$. Этот состав соответствует переходу от полупроводникового типа проводимости к металлическому. С обширной дискуссией, посвященной обсуждению экспериментальных результатов и природы этого перехода, можно ознакомиться в обзоре [13]. Наиболее убедительными, на наш взгляд, были аргументы [14], на основании которых авторы

пришли к выводу о двухфазности области $0 < x < 0.4$. Это позволяет предположить, что интеркаляция лития в ZrSe_2 также приводит к образованию поляронов. Сдвиг концентрационной границы фазовой неустойчивости при замене серебра на литий хорошо согласуется с меньшим потенциалом ионизации лития, а совпадение независимости параметров решетки при концентрации интеркаланта меньше критической подтверждает правильность предложенной модели.

Таким образом, в случае ZrSe_2 наблюдается уменьшение постоянной экранирования потенциала интеркаланта по сравнению с аналогичной величиной для TiSe_2 . Поскольку различие между этими двумя материалами состоит в том, что у первого наблюдается щель на уровне Ферми, то логичным представляется заключение о критической важности наличия свободных носителей заряда, способных экранировать потенциал внедренного иона и препятствовать тем самым образованию ковалентных связей между интеркалантами и решеткой-матрицей.

Список литературы

- [1] A. Titov, S. Titova, M. Neumann, V. Pleschey, Yu. Yarmoshenko, L. Krasavin, A. Dolgoshein, A. Kuranov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **311**, 161 (1998).
- [2] А.Н. Титов, Х.М. Биккин. *ФТТ* **34**, 3593 (1992).
- [3] M. Koyano, H. Negishi, Y. Ueda, M. Sasaki, M. Inoue. *Phys. Stat. Sol. (b)* **138**, 357 (1986).
- [4] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. *ФТТ* **42**, 1567 (2000).
- [5] А.Н. Титов. *Изв. РАН, Неорганические материалы*, **33**, 534 (1997).
- [6] W. Bullt. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 4501 (1978).
- [7] J.B. Wagner, C. Wagner. *J. Chem. Phys.* **26**, 1602 (1957).
- [8] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. *ФТТ* **42**, 425 (2000).
- [9] Л.С. Красавин, А.Н. Титов, В.М. Антропов. *ФТТ* **40**, 2165 (1998).
- [10] А.Н. Титов, С.Г. Титова. *ФТТ* **43**, 605 (2001).
- [11] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [12] P.C. Klipstein, C.M. Pereira, R.H. Friend. *Phil. Mag.* **B56**, 531 (1987).
- [13] R.H. Friend, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **36**, 1 (1987).
- [14] C. Berthier, Y. Chabre, P. Segransan, P. Chevalier, P. Trichet, A. Le Mehaute. *Solid State Ionics* **5**, 379 (1981).