

**Влияние интеркаляции на электрические и магнитные свойства
дихалькогенидов титана.**

3.1. Общетеоретические соображения.

Влияние интеркаляции на электрические и магнитные свойства может быть разделено на три основных фактора: 1) увеличение концентрации электронов из-за переноса электронов с интеркаланта на РМ, 2) влияние ионизированного остова на состояние электронной подсистемы и 3) влияние заполнения Ван-дер-Ваальсовой щели на колебательный спектр решётки и рассеяние электронов проводимости. В случае, когда вторым фактором можно пренебречь, говорят, что применима модель «жёсткой зоны». Эта модель сводится к предположению о неизменяемости электронной структуры РМ вследствие интеркаляции. В этом случае вся модификация свойств связывается только с изменением положения уровня Ферми вследствие увеличения концентрации электронов. Основанием этой модели служит чрезвычайно высокая анизотропия химических связей – связи в пределах «сэндвича» намного сильнее связей между ними. Следовательно, все изменения, не затрагивающие структуру собственно «сэндвича» должны оказывать незначительное влияние на электронную структуру. Такая модель хорошо работает в случае интеркалирования щелочных металлов. Концентрация электронов проводимости в расчёте на атом титана n в этом случае определяется простой формулой:

$$n = n_0 + xZ \quad (1.3)$$

где n_0 – концентрация электронов в исходном материале, x – стехиометрический индекс, Z – валентность интеркаланта. Как было установлено [11.1], увеличение концентрации электронов проводимости приводит к изменению характера рассеяния: если в исходных TiX_2 материалах наблюдается сильное взаимодействие носителей заряда с оптическими фононами, то интеркалированные материалы демонстрируют типично металлическое $1/T$ поведение проводимости.

Очевидно, что такая модель является чисто ионным приближением и предусматривает как полную ионизацию внедрённого атома, так и изменение размеров решётки в соответствии с размерами заполненных оболочек внедрённого иона. Последнее всегда приводит к увеличению ширины vdW щели.

По влиянию интеркаляции на электрические свойства все материалы могут быть разделены на 2 группы:

I) материалы, описывающиеся в рамках модели «жёсткой зоны»;

II) материалы, в которых интеркаляция приводит к локализации носителей заряда. В группу (I) входят соединения щелочных металлов, в группу (II) соединения, полученные внедрением переходных металлов в TiSe_2 и TiTe_2 . Промежуточное положение занимают соединения переходных металлов и серебра с TiS_2 , а также Ag_xTiSe_2 . Материалы группы (I) демонстрируют увеличение параметра c_0 при интеркаляции, материалы группы (II) – его уменьшение. Очевидно, что столь различное поведение должно объясняться различной ролью ионного остова интеркалированного металла.

Влияние ионного остова на состояние электронной подсистемы может быть сведено к следующим вариантам: а) рассеяние электронов проводимости на потенциале ионизованного ионного остатка; б) образование ковалентных связей между интеркалантом и атомами РМ; в) упорядочением интеркаланта, приводящем к образованию щели вблизи уровня Ферми.

Обычно довольно трудно различить варианты (а) и (б), приводящие к уменьшению проводимости материала. По-видимому, наиболее объективным критерием может служить величина химического сдвига (изменение энергии связи электронов внутренних оболочек атомом титана) в фотоэлектронных спектрах, см. Главу 2, – в случае (а) интеркаляция приводит к росту концентрации электронов на атомах титана и, следовательно, к уменьшению его степени ионизации (сдвиг отрицателен, энергия связи уменьшается), в случае (б) сдвиг положителен. Последнее связано с тем обстоятельством, что образование ковалентной связи должно сопровождаться понижением энергии электронов (в силу самопроизвольности процесса). Следовательно, зона гибридных состояний, куда, собственно, и происходит перенос электронов, должна располагаться ниже уровня Ферми. Это приводит к опустошению зоны проводимости, образованной, в основном, орбиталями титана и эквивалентно увеличению степени его ионизации. Подобный эффект наблюдался [1.3, 58.2, 63.2, 64.2] в системах Co_xTiSe_2 , Cr_xTiSe_2 , Fe_xTiSe_2 , Fe_xTiTe_2 , Cr_xTiTe_2 и Co_xTiTe_2 . Его совершенно невозможно объяснить в рамках ионной модели – усиление окисления 4-хкратно ионизированного титана с потенциалом ионизации около 40 эВ путём внедрения нейтральных атомов металлов! В то же время в системах Fe_xTiS_2 и Mn_xTiS_2 химический сдвиг при интеркаляции отрицателен [56.2] и электрические свойства этих материалов успешно удаётся описать в рамках варианта (I) [2.3].

Влияние рассеивающего потенциала интеркалированного иона на движение носителей заряда эквивалентно появлению дополнительного рассеяния типа рассеяния на примеси (нейтральной или заряженной). В случае неупорядоченного её распределения можно ожидать Андерсоновской локализации носителей заряда в случае достаточно большой амплитуды рассеивающего потенциала. Именно так были объяснены электрические свойства системы Fe_xZrSe_2 [3.3]. Действительно, исходный материал демонстрирует проводимость $\sim 10^{-10}$ См/см с активационной температурной зависимостью. Внедрение железа должно, казалось бы, приводить

к появлению электронов проводимости и переходу к металлическому состоянию. На самом же деле проводимость растёт слабо, не превосходя 10^{-8} См/см и остаётся активационной. При этом термоЭДС уменьшается с ростом содержания железа, что указывает на некоторое увеличение концентрации электронов. Следовательно, электроны, внесённые вместе с железом, действительно принимают участие в проводимости, но с очень низкой подвижностью. Авторы [3.3] усматривают причину низкой подвижности в локализации этих электронов вследствие рассеяния на потенциале неупорядоченных ионизированных атомов железа. Аргументом в пользу такой интерпретации служит наличие на температурной зависимости термоЭДС участков, соответствующих прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (15 – 70 К) и участка, описывающегося активацией электронов на край подвижности (70 – 300 К). При этом сделано сильное предположение о неизменности степени беспорядка в подсистеме ионов железа. Следует отметить, что указанные особенности термоЭДС могут быть объяснены и в рамках предположения о возникновении при интеркаляции ковалентных комплексов Zr–Fe–Zr. Тогда при низких температурах проводимость может осуществляться прыжками электронов по этим центрам, а при более высокой температуре – активацией в зону проводимости ZrSe₂. Очевидно, что такой механизм не будет зависеть от концентрации интеркаланта в области, где атомы интеркаланта можно рассматривать как изолированные (а именно в этой области составов, $x < 0,25$, и были выполнены указанные исследования).

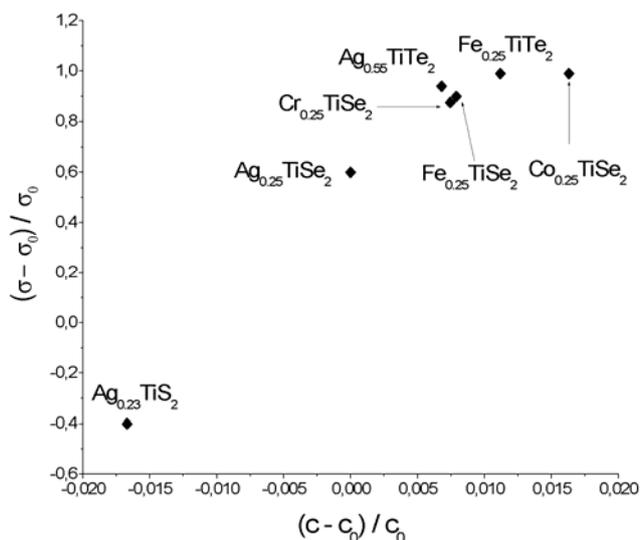


Рисунок 1.3.

Зависимость относительного изменения (уменьшения) проводимости от относительной деформации решётки, вызванной интеркалированием. σ , c – проводимость и кристаллографический параметр в направлении нормали к базисной плоскости интеркалированного соединения; σ_0 и c_0 – то же самое для исходного материала [5.3].

Другой вариант локализации был предложен в работах Кембриджской школы и сводился к возможности открытия щели на уровне Ферми в случае упорядочения интеркаланта из-за кратного уменьшения зоны Бриллюэна. В частности, такая возможность рассматривалась для системы Ag_xTiS₂ [4.3].

Однако, такой подход встречает сильные возражения, связанные, во-первых, с тем обстоятельством, что при составах, соответствующих упорядочению примеси отсутствуют аномалии на концентрационной и температурной зависимостях проводимости; а во-вторых, такая локализация никак не объясняет наблюдающуюся деформацию решётки в виде её сжатия в направлении нормали к плоскости слоёв и корреляцию этой деформации с относительным уменьшением проводимости, Рис. 1.3

Таким образом, установление механизма локализации представляется делом довольно сложным, поскольку изменение концентрации примеси приводит к одновременному изменению (увеличению) рассеивающего потенциала и росту концентрации носителей, так, что поведение реальных материалов вполне можно описать в рамках любой модели, используя подходящие параметры.

3.1.1. Экспериментальное установление роли рассеяния в локализации носителей заряда в интеркалатных материалах. Результаты и обсуждение.

Для решения данной задачи автором был выбран «обходной путь» - с использованием соединения с несогласованными слоями (“misfit layered compound”) $(\text{PbS})_{0,59}\text{TiS}_2$. Материалы с несогласованными слоями (мисфитные материалы) с общей формулой $(\text{MX})(\text{TX}_2)_n$, $n \approx 1, 2$; $\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Bi}, \text{Ln}$; $\text{T} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; могут рассматриваться как набор слоёв MX и TX_2 , упакованных в последовательности $\text{MX} - \text{TX}_2 - \text{MX} - \text{TX}_2 \dots (n \approx 1)$ или $\text{MX} - \text{TX}_2 - \text{TX}_2 - \text{MX} - \text{TX}_2 - \text{TX}_2 - \text{MX} - \dots (n \approx 2)$ [7.3, 8.3]. То обстоятельство, что структура MX - фрагмента практически не отличается от его же структуры в объёмном материале позволяет рассматривать эти соединения как результат интеркаляции мономолекулярного слоя MX в решётку-матрицу TX_2 . Ось, нормальная плоскости слоя MX , оказывается осью симметрии 3-го порядка (ось $\{111\}$ в объёмном материале) и, таким образом, симметрия слоёв MX и TX_2 в направлении, нормальном плоскости слоёв (ось c), совпадает. Однако различие параметров элементарной ячейки приводит к несоразмерности подрешёток. Для материалов с $\text{M} = \text{Ln}$ наблюдается перенос электронов от MX к TX_2 - фрагменту, так же как и в случае обычных интеркалатных соединений, но в соединениях с $\text{M} = \text{Pb}$ и Sn не удалось зафиксировать изменения концентрации электронов в обоих фрагментах по сравнению с объёмными материалами. В случае $(\text{PbS})_{0,59}(\text{TiS}_2) \approx (\text{PbS})(\text{TiS}_2)_2 = \langle \text{PbTi}_2\text{S}_5 \rangle$, наблюдается поворот фрагментов PbS и TX_2 такой, что их решётки становятся соразмерными в одном из направлений (направление b) и остаются несоразмерными в перпендикулярном ему (направление a) [8.3]. Это приводит к общему понижению симметрии до моноклинной (пространственная группа $C2/m$). Можно ожидать заметной анизотропии всех свойств этого материала в соразмерном/несоразмерном направлениях в пределах базисной плоскости.

Информация об анизотропии химической связи была получена автором на основе исследования механических свойств монокристаллов $(\text{PbS})(\text{TiS}_2)_n$, $n = 1, 2$. Для этого образцы монокристаллов подвергали индентированию с последующим наблюдением в металлографический микроскоп. Установлено, что нагружение кристаллов приводит к образованию системы параллельных прямых линий на поверхности кристалла, которые удалось идентифицировать как двойники. Сравнение лауэграмм исходных и нагруженных кристаллов показало, что двойники ориентированы в соразмерном направлении базисной плоскости, так что искажение происходит за счёт сдвига (проскальзывания) слоёв в несоразмерном направлении. Образование трещин не наблюдалось при всех доступных нам нагрузках, включая те, что приводили к полному разрушению кристаллов.

Таким образом, исследования механических свойств $(\text{PbS})_{0,59}(\text{TiS}_2)$ [9.3] показали невозможность деформировать кристаллическую решётку в направлении b из-за чрезвычайно лёгкой деформируемости в несоразмерном направлении a . Основное внимание в области исследования анизотропии электронных свойств мисфитных соединений до настоящего времени уделялось сравнению свойств в базисной плоскости и в направлении нормальном к ней. Подробный обзор результатов полученных для различных материалов можно найти в работе [6.3], однако большинство исследований показали примерно одинаковые результаты: проводимость в базисной плоскости σ_{ab} в 1000-10000 раз превосходит проводимость в направлении нормальном к базисной плоскости σ_c . В то же время практически отсутствуют работы посвящённые исследованию анизотропии свойств в соразмерном и несоразмерном направлениях. В единственной работе посвящённой этой проблеме выполненной на соединениях группы $(\text{LnS})_n\text{NbS}_2$ [10.3] наблюдалась небольшая анизотропия проводимости составляющая $\sigma_a/\sigma_b = 1,9$ при $T = 280\text{K}$ и $\sigma_a/\sigma_b = 1,31$ при 4,2 К. Такое различие связывалось с возникновением трещин вдоль направления b .

Поскольку никакие механические деформации монокристаллов $(\text{PbS})_{0,59}(\text{TiS}_2)$ не могут привести к развитию трещин, то это соединение может служить удобным модельным материалом для выяснения влияния несоразмерности подрешёток на поведение носителей заряда. В работах [10.3, 11.3] были выполнены оценки длины свободного пробега электронов проводимости для ряда мисфитных материалов. Полученные величины хорошо согласуются между собой и составляют 9 - 11 А, что значительно больше периодов обеих подрешёток. Это означает, что электрон во время своего движения по решётке, должен «чувствовать» наличие неперIODичности в направлении a .

Измерения сопротивления и эффекта Холла были выполнены на монокристаллах размерами 2 x 2 мм и толщиной 10 ± 3 мкм. Ультразвуковая пайка контактов 0,1 x 0,1 мм осуществлялась индием. Температурная зависимость анизотропии сопротивления определялась с

разрешением 0,5 %. Магнитное поле напряжённостью до 14 Тл направлялось вдоль оси c , потенциалы измерялись в поперечных соразмерном и несоразмерном направлениях.

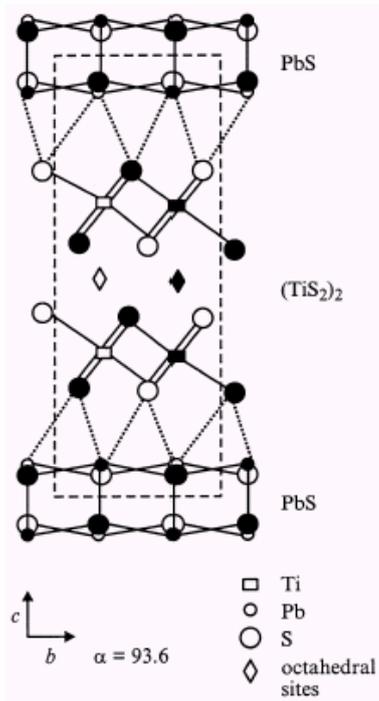


Рисунок 2.3.

Проекция структуры $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ на направление (100) [8.3]. Элементарная ячейка показана штриховой линией. Ромбами показаны октаэдрические позиции, допускающие заполнение интеркалантом. Тёмные символы соответствуют положению атомов в плоскости рисунка, светлые – положению атомов лежащих в плоскости ниже плоскости рисунка.

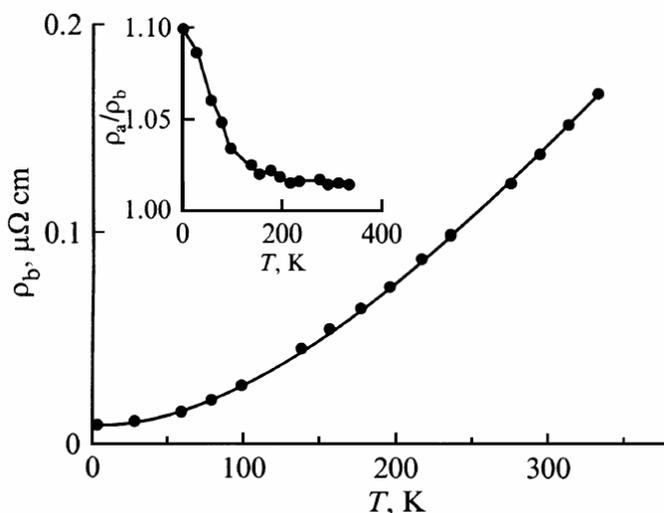


Рисунок. 3.3.

Температурная зависимость сопротивления $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ в направлении вдоль плоскости TiS_2 – слоя [13.3]. Основной рисунок показывает сопротивление в соразмерном направлении b . На вставке показана зависимость для отношения сопротивлений в несоразмерном (ρ_a) и соразмерном (ρ_b) направлениях. Видно, что влияние несоразмерности решёток TiS_2 и PbS мало даже для области гелиевых температур. Следовательно, температурная зависимость сопротивления в плоскости (ab) близка к квадратичной, так же как и в случае TiS_2 , как индивидуального соединения.

Экспериментальные результаты [13.3] приведены на рисунках 3.3. и 4.3. Температурная зависимость сопротивления ρ в соразмерном (ρ_b) и несоразмерном (ρ_a) направлениях при $4,2 < T < 140\text{K}$ описывается законом $\rho \sim \rho_0 T^2$ а при более высокой температуре $\rho \sim \rho_0 T^{1,5}$. Это совпадает с поведением сопротивления TiS_2 [12.3] с небольшим избытком титана $\text{Ti}_{1,05}\text{S}_2$. Концентрация электронов, рассчитанная из постоянной Холла составляет $3 \cdot 10^{21}\text{см}^{-3}$, что также совпадает с данными [12.3] для $\text{Ti}_{1,05}\text{S}_2$. Таким образом, можно заключить, что в исследуемом материале только слегка самоинтеркалированные фрагменты TiS_2 обеспечивают перенос заряда. Этот вывод хорошо согласуется с результатами для других $\text{MS}(\text{TiS}_2)_n$, $M = \text{Pb}, \text{Sn}$ материалов [6.3] и позволяет связать влияние PbS - фрагмента на электронные свойства только с созданием рассеивающего электрического потенциала.

Анизотропия сопротивления в соразмерном/несоразмерном направлениях оказалась невелика (см. вставку на Рис. 3.3.) несмотря на сильную анизотропию механических свойств [9.3]. Это обстоятельство можно объяснить слабым взаимным влиянием структурных фрагментов PbS и TiS_2 . Представляется, что причиной повышения сопротивления в несоразмерном направлении может служить увеличение эффективной массы электрона в направлении \mathbf{a} под влиянием несоразмерного потенциала PbS . Обращает на себя внимание то обстоятельство, что ρ_a/ρ_b заметно отличается от единицы только при достаточно низких температурах. Поскольку состояния с увеличенной из-за несоразмерности потенциала эффективной массой должны располагаться вблизи дна зоны проводимости [21.2], исчезновение анизотропии при повышении температуры можно связать с возбуждением электронов выше высокоэнергетического края этих состояний. С этим же обстоятельством можно связать уменьшение постоянной Холла в области температур, где заметна анизотропия проводимости (см. Рис 4.3). Температура исчезновения анизотропии позволяет оценить ширину полосы "утяжелённых" состояний $\sim 0,01$ эВ. Это позволяет оценить величину несоразмерного потенциала V_0 с использованием формул для положения края подвижности ΔE [21.2], структурных данных [14.3] и данных о ширине зоны проводимости B для TiS_2 [7.1]:

$$V_0^2 = (2\Delta E(z-1)B)/z \quad (2.3)$$

где $z = 6$ - координационное число атомов Ti . Подстановка $B = 3,2$ эВ даёт значение потенциала $V_0 = 0,22$ эВ.

Таким образом, влияние несоразмерности структуры вполне сопоставимо с влиянием случайно распределённых примесей [15.3]. С этим выводом хорошо согласуется температурная зависимость подвижности носителей заряда, вычисленная из постоянной Холла с использованием проводимости и концентрации носителей. Разность подвижностей в соразмерном и несоразмерном направлениях практически не зависит от температуры, как это и должно быть в случае рассеяния на нейтральной примеси [16.3]. Следовательно, наличие рассеивающего неперiodического

потенциала неупорядоченных атомов интеркаланта не способно обеспечить наблюдаемую степень локализации носителей заряда в M_xTX_2 ($M = Cr, Fe, Co$; $T = Ti, Zr$; $X = Se, Te$) – материалах.

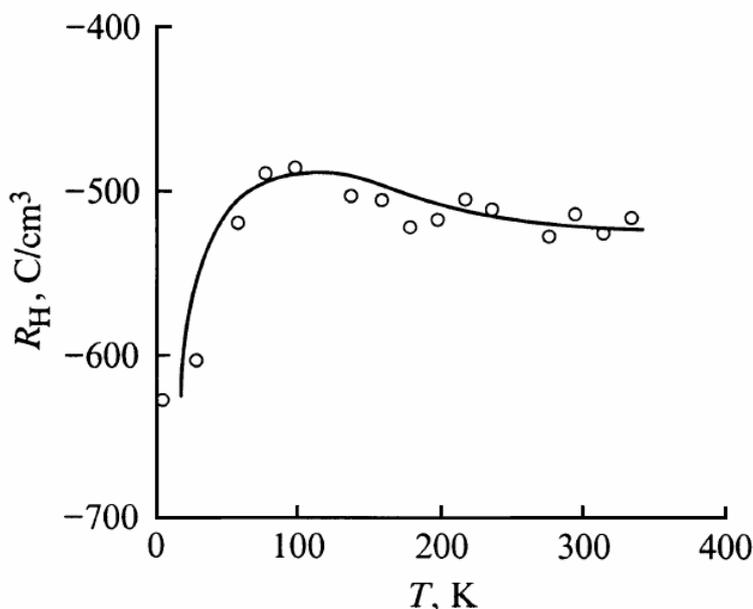


Рисунок 4.3.

Температурная зависимость постоянной Холла R_H для $(PbS)_{0.59}TiS_2$ в направлении вдоль плоскости TiS_2 – слоя [13.3]. За пределами области азотных температур R_H практически не зависит от температуры и соответствует концентрации электронов проводимости $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, совпадающей с концентрацией электронов в $Ti_{1.05}S_2$.

Другой группой материалов со слабой локализацией носителей заряда, являются M_xTiS_2 , $M = Cr, Fe, Co$ [15.3], Ag [4.3, 5.3]. В этих материалах степень локализации не зависит от степени беспорядка в подсистеме интеркаланта. На это указывает её плавная концентрационная зависимость несмотря на наличие в области растворимости нескольких сверхструктур, отвечающих кратным соотношениям внедрённого компонента и доступных для заполнения октапозиций. Наиболее подробно исследованы свойства системы Ag_xTiS_2 . Разберём их подробнее.

3.2.1. Электрические и магнитные свойства Ag_xTiS_2 . Литературные данные.

Наиболее последовательно влияние интеркаляции не щелочных металлов было изучено на примере системы $Ag-TiS_2$. Исходный материал TiS_2 в течение последних 30-ти лет привлекал к себе внимание из-за крайне необычной температурной зависимости сопротивления, с хорошей точностью аппроксимирующей законом $r \sim T^n$, $n \approx 2$ [15.2, 13.3, 1.1]. Известно, что такую зависимость способно обеспечить электрон - электронное (Байберовское) рассеяние [21.2], которое ранее не удавалось наблюдать в чистом виде. Эта трактовка была предложена в ранних

работах по исследованию электрических свойств TiS_2 . Однако, впоследствии было установлено, что показатель степени n зависит от концентрации носителей заряда и изменяется от $n = 2,3$ для наиболее стехиометрических образцов до 1,5 [23.2, 17.3] для наиболее загрязнённых избыточным титаном. В последнем случае проводимость можно описать, предполагая доминирующим механизмом рассеяния носителей заряда рассеяние на акустических фононах [23.2]. В работах [15.2, 16.2] были рассмотрены различные механизмы рассеяния электронов в TiS_2 с учётом его зонной структуры и показано, что только электронно-дырочное рассеяние способно обеспечить квадратичную температурную зависимость сопротивления.

Наличие равновесных дырок означало наличие перекрытия валентной зоны и зоны проводимости. Таким образом, вопрос о природе сопротивления в TiS_2 свёлся к вопросу о наличии щели в его энергетическом спектре. Вопрос этот, рассмотренный в Главе 2, оказался крайне непросто из-за большой концентрации свободных электронов: в наиболее стехиометрических образцах её не удавалось понизить ниже 10^{20} см^{-3} . Традиционные методы установления наличия щели оказались неэффективны, поскольку её ширина, согласно зонным расчётам не превышала нескольких десятых, а возможно и сотых эВ (см. Таблицу 1.2). Это требовало точности спектральных методов намного превосходящей технические возможности. Наблюдение же активационной зависимости концентрации носителей заряда оказывалось невозможным по причине большой исходной их концентрации. Критический эксперимент был поставлен Кембриджской группой [18.3], исследовавшей зависимость сопротивления и термоЭДС от внешнего давления. Они обнаружили, что при давлении ниже 3 ГПа (~ 30 кбар) наблюдается изменение сопротивления и постоянной Холла для TiSe_2 , однако, для TiS_2 постоянная Холла не зависит от давления, тогда как сопротивление ведёт себя приблизительно также как и в случае TiSe_2 , см. Рис. 5.3. Стало быть, концентрация носителей в TiS_2 не зависит от давления, тогда как для полуметаллического TiSe_2 такая зависимость явно наблюдается. Такая ситуация может возникнуть только в случае наличия щели плотности состояний на уровне Ферми, так что повышение давления вплоть до критической величины, соответствующей перекрытию валентной зоны и зоны проводимости, не изменяет плотность состояний на уровне Ферми. Действительно, позже те же авторы [19.3] обнаружили скачкообразное возрастание концентрации носителей заряда при давлении около 4 ГПа и связали этот эффект со схлопыванием щели между валентной зоной и зоной проводимости. Этот эффект присутствует в TiS_2 , но не наблюдается для TiSe_2 , который является полуметаллом изначально.

Эксперимент был выполнен на образцах с различной степенью загрязнённости избыточным титаном, что не влияло на наличие перехода. Впоследствии в работе [11.2] было показано, что этот переход не связан со структурными изменениями и имеет чисто электронную природу. Всё это позволило заключить, что TiS_2 является полупроводником, а наличие большой

концентрации электронов проводимости объясняется присутствием избыточного титана в ВДВ щелях.

Точнее, TiSe_2 следует характеризовать как полупроводник, хотя и с очень узкой запрещённой зоной $\sim 0,03$ эВ при комнатной температуре, см. Главу 2. Спектры ARPES показывают наличие термически активированных носителей при всех доступных температурах. Охлаждение же приводит к уменьшению ширины щели, что компенсирует эффект вымораживания носителей заряда. При этом возможности охлаждения ограничены температурой 202 К из-за фазового перехода, наблюдающегося при этой температуре. Так что несмотря на полупроводниковый характер, TiSe_2 действительно демонстрирует возможность изменения концентрации носителей заряда под влиянием внешних воздействий, таких как температура и давление.

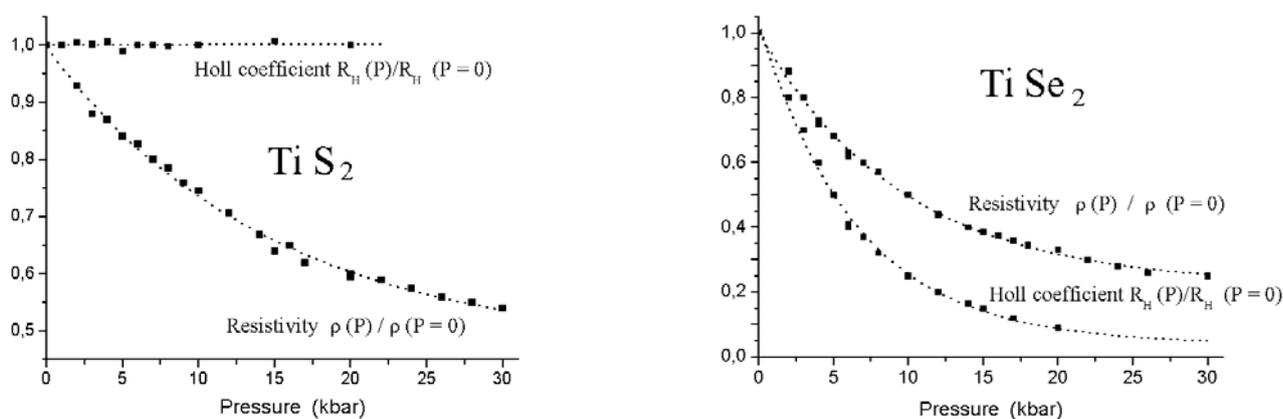


Рисунок 5.3.

Барические зависимости проводимости и коэффициента Холла для TiS_2 и TiSe_2 из работы [32.3]. Хорошо видно, что если сопротивление под действием давления уменьшается, то постоянная Холла в TiS_2 не зависит от внешнего давления. Это указывает на постоянство концентрации носителей заряда и, следовательно, на наличие щели на уровне Ферми.

Остался вопрос о механизме проводимости со столь необычной температурной зависимостью. Фивас и Музер [20.3] предложили механизм рассеяния на продольных оптических фононах приводящий, в случае двумерных материалов к приблизительно квадратичной температурной зависимости сопротивления. Клипстейн же с коллегами на основании анализа данных комбинационного рассеяния и влияния внешнего давления на электрические свойства TiS_2 пришли к выводу о доминировании рассеяния на поперечных акустических фононах [17.3].

Изменение температурного закона сопротивления при увеличении концентрации электронов они связали с увеличением объёма Зоны Бриллюэна, занимаемой электронами.

Итак, общая схема электронной структуры TiS_2 может быть суммирована следующим образом: потолок валентной зоны находится в точке Γ зоны Бриллюэна (центр зоны) и образован, в основном, p -орбиталями серы (в этой точке все три орбитали p_x , p_y и p_z вырождены); дно зоны проводимости расположено в точке L и отделено непрямой щелью $E_{g1} \cong 0,23$ эВ. Другой минимум находится в точке M и отделён от валентной зоны прямой щелью $E_{g2} = 0,29$ эВ. В точке Γ прямая щель составляет 0,84 эВ [4.2], подробнее см. в Гл. 2.

Кинетические электронные свойства системы Ag_xTiS_2 изучались в работах [4.3, 21.3 – 23.3]. Было установлено, что внедрение серебра приводит к росту концентрации свободных носителей заряда почти в той же степени, что и внедрение лития [4.3]. С этим хорошо согласуются результаты других работ. Так, в работе [21.3], посвящённой изучению оптических спектров отражения, было установлено, что интеркаляция серебра приводит к повышению плазменной частоты, что свидетельствует об увеличении концентрации носителей заряда. Этот вывод согласуется с моделью жёсткой зоны, согласно которой внедрение должно приводить к переносу электронов с интеркаланта на решётку-матрицу без каких-либо изменений в электронной структуре последней. Однако, уже в работе [22.3] было отмечено, что при увеличении содержания серебра свыше критической величины (авторы ошиблись в построении фазовой диаграммы, сильно завывсив растворимость серебра, поэтому неверно определили это критическое содержание как $x = 0,7$) концентрация электронов проводимости остаётся постоянной. Для объяснения этого факта авторы [22.3] предположили, что при больших концентрациях интеркаланта внедрённые атомы серебра ионизируются лишь частично, не приведя, впрочем, никаких аргументов в пользу такой гипотезы. В работе [23.3] изучалась концентрационная зависимость проводимости при комнатной температуре. Было обнаружено, что при малых x интеркаляция приводит к увеличению проводимости, однако, при концентрациях свыше $x = 0,2$ наблюдается насыщение и дальнейшее увеличение содержания серебра оставляет проводимость неизменной. Таким образом, оставалось неясным – справедлива ли модель «жёсткой зоны» полностью, или есть ограничения в области высоких концентраций серебра.

3.2.2. Электрические и магнитные свойства Ag_xTiS_2 .

Экспериментальные результаты и их обсуждение.

Наиболее последовательно электрические свойства Ag_xTiS_2 были изложены в работе [41.1], где были получены температурные и концентрационные зависимости проводимости, коэффициента Зеебека, магнитной восприимчивости и плазменного края отражения.

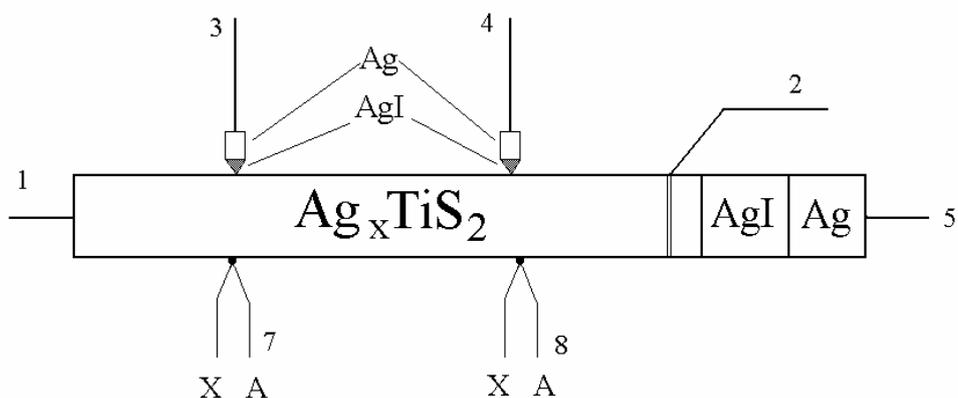


Рисунок 6.3.

Принципиальная схема измерительной ячейки, использованной для изучения проводимости и коэффициента Зеебека Ag_xTiS_2 .

Принципиальная схема измерительной ячейки, использованной для изучения электрических свойств Ag_xTiS_2 , приведена на Рис. 6.3. Температура образца контролировалась хромель-алюмелевыми термопарами 7 и 8 с точностью ± 1 К. Состав образца изменялся методом кулонометрического титрования, путём пропускания тока через контакты 1 и 5. Электрохимические зонды 3 и 4 служили для контроля однородности распределения серебра по объёму образца после титрования. Проводимость измерялась по четырёхзондовой схеме: ток пропускаться через контакты 1 и 2, падение потенциала измерялось между одноимёнными ветвями термопар 7 и 8, находившимися в электрическом контакте с образцом. Для создания температурного градиента в ячейке была предусмотрена малогабаритная печь, позволявшая создавать градиент до 40 К/см. Величина температурного градиента при измерении термо-ЭДС задавалась с помощью дифференциальной термопары, подключенной к терморегулятору Щ-4515, управлявшему градиентной печью. Экспериментально было установлено, что термо-ЭДС линейно зависит от величины градиента, по меньшей мере, вплоть до 35 К/см. Увеличение градиента повышает точность измерений, однако, большая его величина приводит к разогреву образца и делает невозможным измерения в низкотемпературной области. Поэтому измерения проводились при постоянном значении градиента температур – 15 ± 2 К, что являлось хорошим компромиссом, позволившим измерять термо-ЭДС с одинаковой точностью во всём температурном интервале. Погрешность в определении термо-ЭДС составляла 6%, в определении проводимости – 10% и была обусловлена, главным образом, неточностью определения геометрических размеров образца.

Измерения магнитной восприимчивости χ выполнялись методом Фарадея в диапазоне температур 80 – 350 К. Точность измерений составила $\sim 8\%$. Инфракрасные спектры отражения получали на автоматизированном спектрометре ИКС-21 лаборатории магнитных

полупроводников ИФМ УрО РАН. Обычно для таких измерений требуются монокристаллические образцы, получение которых для систем типа Ag-TiX_2 $X = \text{S, Se, Te}$ практически невозможно, поскольку все они при нагревании переходят в шпинельную модификацию, см. Главу 1. Поэтому в настоящей работе использовались поликристаллические образцы Ag_xTiS_2 , на поверхности которых создавался текстурированный слой, так, чтобы кристаллиты были развёрнуты базисными плоскостями нормально к падающему лучу. Съёмка спектров выполнялась при комнатной температуре в диапазоне длин волн 30 – 1 мкм.

Экспериментальные данные о проводимости σ , коэффициенте термоЭДС α , магнитной восприимчивости χ и оптические спектры отражения приведены на Рисунках 7.3. – 13.3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости приведены только для нескольких составов, иллюстрируя полную независимость χ от T . Значения σ и α близки по величине к полученным в других работах – [22.3, 23.3]. Зависимость коэффициента отражения R от частоты ω вблизи плазменного края отражения описывается формулой Друде [24.3] с параметрами, приведёнными в Табл. 1.3. Видно, что плазменная частота ω_p и концентрация носителей заряда увеличиваются с ростом концентрации серебра. Никаких эффектов насыщения связанных с уменьшением степени ионизации серебра не наблюдается. Температурная и концентрационная зависимости σ характерны для вырожденных полупроводников с концентрацией носителей заряда увеличивающейся с ростом содержания серебра. На концентрационной зависимости проводимости эффект насыщения отсутствует, в полном соответствии с оптическими данными. Отрицательный знак α указывает на то, что носителями являются электроны, а его температурная зависимость близка к прямо пропорциональной, что характерно для случая единственного носителя заряда. Логично заключить, что носителями заряда являются электроны, внесённые вместе с серебром.

На концентрационной зависимости $\alpha(x)$ наблюдается насыщение, аналогичное наблюдавшемуся в [22.3] (с поправкой на неправильно определённые в этой работе величины x). Хорошо известно, что в случае веществ, проводимость которых обусловлена электронами с энергиями близкими к уровню Ферми E_f , для определения коэффициента Зеебека справедливо выражение, полученное для металлических проводников [21.2]:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\mu} \xi \quad (3.3)$$

где k – постоянная Больцмана, μ - химический потенциал электрона, e – заряд электрона, ξ - параметр, характеризующий рассеяние носителей заряда. Характерная металлическая температурная зависимость проводимости Ag_xTiS_2 , см. Рис. 7.3., даёт основания считать эту формулу применимой в данном случае. Тогда наблюдаемое насыщение на зависимости $\alpha(x)$, не

сопровождающееся насыщением на зависимости $\sigma(x)$, можно связать не с уменьшением числа электронов, отдаваемых серебром, но с замедлением увеличения химического потенциала μ при росте концентрации серебра свыше $x \approx 0,4$. Это может быть связано с увеличением плотности состояний на уровне Ферми.

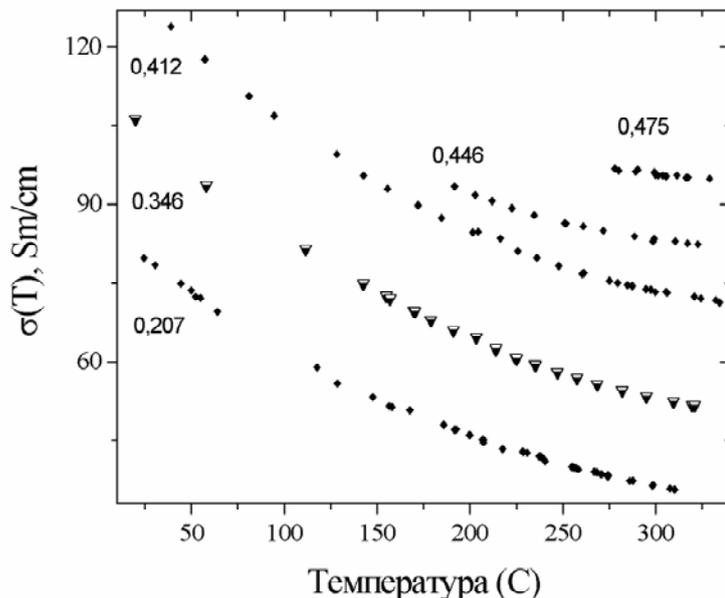


Рисунок 7.3.

Температурная зависимость проводимости однофазных образцов Ag_xTiS_2 при различном содержании серебра [41.1]. При больших x температурная область существования Ag_xTiS_2 сокращается.

Таблица 1.3

Значения параметров оптимизации коэффициента отражения R от частоты ω вблизи края плазменного отражения Ag_xTiS_2 как функция содержания серебра. τ - время релаксации, ϵ - диэлектрическая проницаемость, N – концентрация носителей заряда, m^* - эффективная масса носителей заряда, m_0 – масса свободного электрона, S – среднеквадратичная ошибка

X	$\omega_p \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$	τ	ϵ	$N \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$	M^*/m_0	S
0,22	17,35	0,10	5,01	3,586	3,79	0,019
0,35	20,00	0,06	5,06	5,330	4,24	0,015
0,367	20,29	0,05	4,88	5,618	4,34	0,006
0,38	20,44	0,09	4,45	5,766	4,38	0,009
0,42	22,26	0,05	3,22	6,345	4,37	0,011

Для выяснения природы этой аномалии была выполнено моделирование спектра носителей заряда TiS_2 и его модификации вследствие интеркаляции. При этом рассчитывались температурная

и концентрационная зависимости α , которые сравнивались с экспериментальными. Было рассмотрено 4 варианта зависимости плотности состояний ρ от энергии ε . В первом случае предполагалось, следуя результатам зонных расчётов [4.2], что в Ag_xTiS_2 плотность состояний электронов проводимости есть сумма плотностей состояний в трёх нижних минимумах зоны проводимости, находящихся в точках L, M и Γ зоны Бриллюэна. При этом в каждом из минимумов $\rho(\varepsilon) = m_i^{3/2} \varepsilon^{1/2}$, где m_i – масса электрона в i -том минимуме $i = 1, 2, 3$, а энергетический зазор между минимумами в точках L и M и в точках M и Γ составляет ΔE_1 и ΔE_2 , соответственно. Второй случай отличался от первого лишь тем, что состояния электронов в зоне проводимости полагались двумерными и плотность состояний $\rho \sim m_i$ не зависела от энергии.

В двух других случаях предполагалось, что плотность состояний электронов проводимости вблизи точки L складывается из плотности состояний зонных электронов с квадратичным законом дисперсии $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (k – волновой вектор в трёхмерной либо двумерной зоне Бриллюэна) и Лоренцевского пика с максимумом в точке E_d и полушириной Δ .

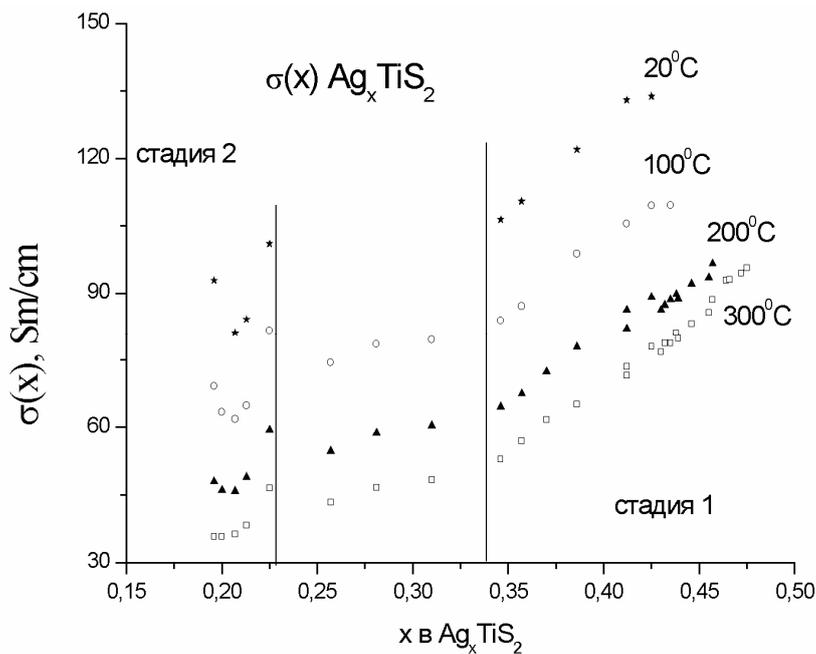


Рисунок 8.3.

Концентрационная зависимость проводимости Ag_xTiS_2 при нескольких температурах [41.1]. Вертикальными линиями показаны границы двухфазной области смеси стадий интеркаляции 1 и 2.

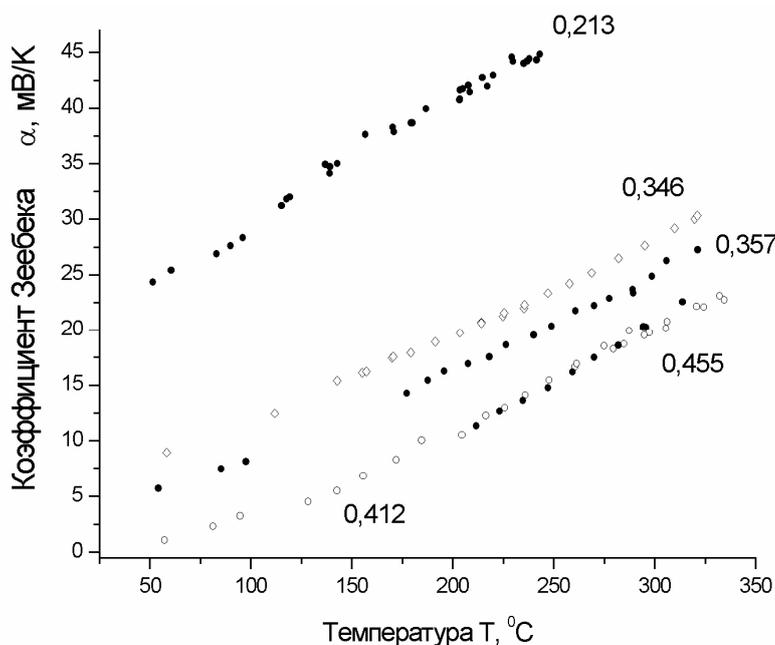


Рисунок 9.3.

Температурная зависимость коэффициента Зеебека α для однофазных образцов Ag_xTiS_2 при различном содержании серебра [41.1]. При больших x температурная область существования Ag_xTiS_2 сокращается.

Можно высказать несколько простых аргументов в пользу последнего предположения. Атом серебра, интеркалированный в матрицу TiS_2 ионизируется, отдавая валентный электрон в зону проводимости. На это указывает линейный рост величины проводимости с ростом концентрации серебра. В то же время, электроны зоны проводимости, образованной, в основном, d_{z^2} - орбиталями титана, экранируют примесный потенциал иона за счёт перераспределения плотности зонных электронов вблизи иона серебра. В этом случае, в отличие от, например, донорной примеси когда потенциал достаточно велик чтобы образовать нейтральный водородоподобный атом, связанного водородоподобного состояния не возникает, но имеет место коллективный эффект экранировки потенциала примеси электронами Ферми-газа. Следуя Фриделю [25.3], легко показать, что в этом случае поправка к плотности состояний электронов определяется формулой:

$$\Delta\rho(\varepsilon) = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \frac{d\delta_l}{d\varepsilon} \quad (4.3)$$

где l - орбитальное квантовое число, $\delta_l(\varepsilon)$ - фазовый сдвиг, характеризующий рассеяние электронов с квантовым числом l в центральном поле примеси. Конкретный вид зависимости $\Delta\rho(\varepsilon)$ при этом определяется из решения радиального уравнения Шредингера для конкретной формы экранированного потенциала. Простым случаем, для которого может быть найдена

аналитическая зависимость $\delta_l(\varepsilon)$, является модель Андерсона [26.3]. В этом случае, как показано в обзорной работе [27.3], если ограничиться случаем $l = 0$,

$$\operatorname{tg} \delta(\varepsilon) = \frac{\Gamma}{(E_d - \varepsilon)}, \quad \Delta = \pi V_{sd} \rho(\varepsilon) \quad (5.3)$$

где V_{sd} – потенциал, описывающий взаимодействие локализованных и делокализованных электронов. Если подставить это выражение в формулу (3.3) и выполнить необходимые вычисления с учётом того, что $l = 0$, легко можно найти, что поправка к плотности состояний $\Delta\rho(\varepsilon)$ будет иметь как раз форму Лоренцевского пика:

$$\Delta\rho(\varepsilon) = \frac{\Delta}{\pi[(\varepsilon - E_d)^2 + \Delta^2]} \quad (6.3)$$

Для определения наиболее вероятной модели спектра электронов в Ag_xTiS_2 оптимизировалось среднеквадратичное отклонение между экспериментальными и вычисленными по формуле (3.3) зависимостями $\alpha(x, T)$, с различными моделями плотности состояний зоны проводимости. Подгоночными параметрами в случае первых двух моделей (наличие трёх минимумов в зоне проводимости) являлись эффективные массы электронов в точках L, M и Γ , и энергетические зазоры между минимумами в этих точках; в случае вторых двух моделей (наличие дополнительных локализованных состояний из-за экранировки электронами проводимости потенциала иона серебра) – эффективная масса носителей тока m^* , положение резонансного пика E_d , его ширина Δ и параметр ξ , характеризующий механизм рассеяния носителей заряда. Химический потенциал электронов проводимости μ определялся из решения уравнения электронейтральности:

$$N_0 = \frac{mkT}{\pi h^2 c} F_0\left(\frac{\mu}{kT}\right) + \frac{N_0}{\pi} \Delta \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right)}{(\varepsilon - E_d)^2 + \Delta^2} \quad (7.3)$$

где $f(x)$ – функция распределения Ферми-Дирака, T – абсолютная температура, $F_r(\lambda)$ – интеграл Ферми:

$$F_r(\lambda) = \int_0^{\infty} dx \frac{x^r}{\exp(x - \lambda) + 1} \quad (8.3)$$

В левой части уравнения электронейтральности стоит концентрация интеркалированных атомов серебра. Это соответствует предположению о том, что каждый атом серебра предоставляет один электрон в зону проводимости, а примесями (например, вследствие интеркаляции или дефектности) при достаточно больших N_0 можно пренебречь.

Значения параметров, при которых удалось добиться наилучшего согласия расчётных зависимостей $\alpha(x, T)$ с экспериментом, приведены в Таблице 2.3. Следует отметить, что согласия с

экспериментом оказалось возможным получить во всех четырёх моделях, однако, в моделях с локализованными состояниями результат выглядит более надёжным из-за меньшего числа использованных подгоночных параметров

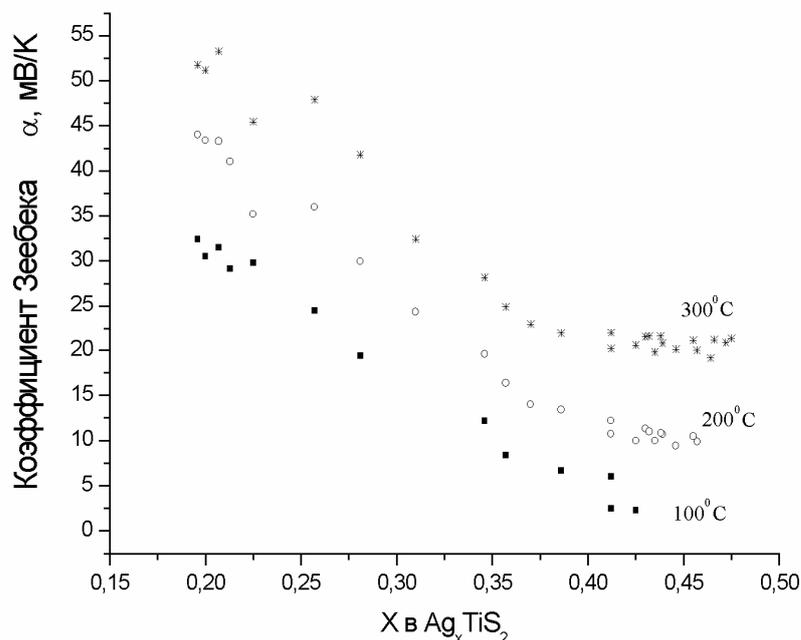


Рисунок 8.3.

Концентрационная зависимость коэффициента Зеебека Ag_xTiS_2 при нескольких температурах [41.1].

Другим важным аргументом в пользу модели с локализованными состояниями является то обстоятельство, что внедрение щелочных металлов, в частности лития, не приводит к насыщению концентрационной зависимости термоЭДС, даже при внедрении намного большего количества лития [12.3, 28.3]. Если бы насыщение было бы связано с особенностями электронной структуры исходного TiS_2 , то зависимости $\alpha(x)$ в случае внедрения лития и серебра были бы аналогичны. Очевидно, что различие может быть объяснено только возмущениями, вносимыми ионами серебра в спектр электронов проводимости.

Следует также отметить, что двумерная модель лучше описывает эксперимент, чем трёхмерная. Таким образом, в качестве основной модели для описания электронных свойств Ag_xTiS_2 была выбрана двумерная модель с локализованными состояниями (Виртуально Связанных Состояний – ВСС-2).

Данные по магнитной восприимчивости были использованы для определения факторов спектроскопического расщепления электронов проводимости. При этом предполагалось, что разные группы электронов имеют различные по численному значению g – факторы.

Таблица 2.3

Значения параметров электронного спектра Ag_xTiS_2 по результатам оптимизации термоЭДС для различных моделей плотности состояний [41.1]. S – среднеквадратичное расхождение расчётной и экспериментальной зависимостей $\alpha(x)$; смысл остальных использованных символов объяснён в тексте.

Модель	Параметр	Трёхмерный случай	Двумерный случай
Модель с тремя минимумами в точках L, M и Γ	ΔE_1	0,053 эВ	0,066 эВ
	ΔE_2	0,610 эВ	0,61 эВ
	M_1	1,9 m_0	1,62 m_0
	M_2	1,8 m_0	1,58 m_0
	M_3	2,0 m_0	1,99 m_0
	S	1,735 мкВ/К	1,12 мкВ/К
Модель с зоной локализованных состояний	E_d	0,261 эВ	0,355 эВ
	Δ	0,00285 эВ	0,0021 эВ
	M	3,10 m_0	3,06 m_0
	S	2,461 мкВ/К	1,22 мкВ/К

В соответствии с этим полная магнитная восприимчивость определялась как сумма вкладов, вносимых квазисвободными электронами с квадратичным законом дисперсии в двумерной модели электронного газа и электронов, находящихся в ВСС-2 – зоне [29.3]:

$$\chi = \frac{mg^2\mu_B^2}{2\pi\hbar^2c} \int_0^\infty d\varepsilon \left[-\frac{\partial f(\varepsilon - \frac{\mu}{kT})}{\partial \varepsilon} \right] + \frac{N_0}{2\pi} \Delta g_L^2 \mu_B^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \left[-\frac{\partial f(\varepsilon - \frac{\mu}{kT})}{\partial \varepsilon} \right] \frac{1}{(\varepsilon - E_d)^2 + \Delta^2} \quad (9.3)$$

где g и g_L - факторы спектроскопического расщепления для свободных и локализованных электронов, соответственно; μ_B - магнетон Бора. При оптимизации экспериментальных результатов по формуле (9.3) химический потенциал электронов вычислялся из решения уравнения электронейтральности (7.3) с использованием параметров спектра электронов для модели ВСС-2 (см. Таблицу 2.3.). Полученные значения параметров g и g_L составили: $g = 1,01 \times \sqrt{2}$; $g_L = 2,83 \times \sqrt{2}$; среднеквадратичная ошибка $S = 10^{-7}$ см³/г.

Независимая оценка эффективных масс носителей заряда может быть выполнена с помощью анализа оптических спектров отражения вблизи плазменного края. Такие спектры были получены для поликристаллических образцов.

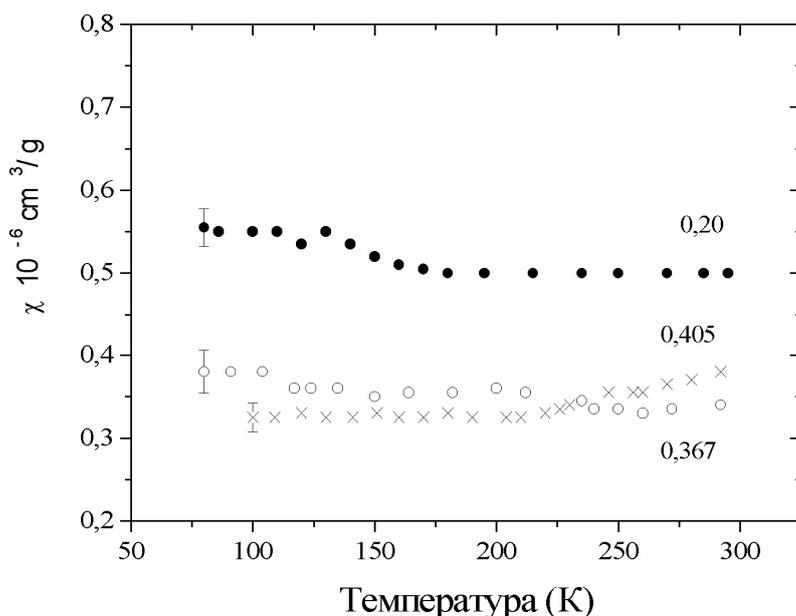


Рис. 11.3.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости Ag_xTiS_2 [41.1]. Видно, что в пределах точности измерений величина восприимчивости практически не зависит от температуры, что позволяет трактовать этот материал как Паулиевский парамагнетик.

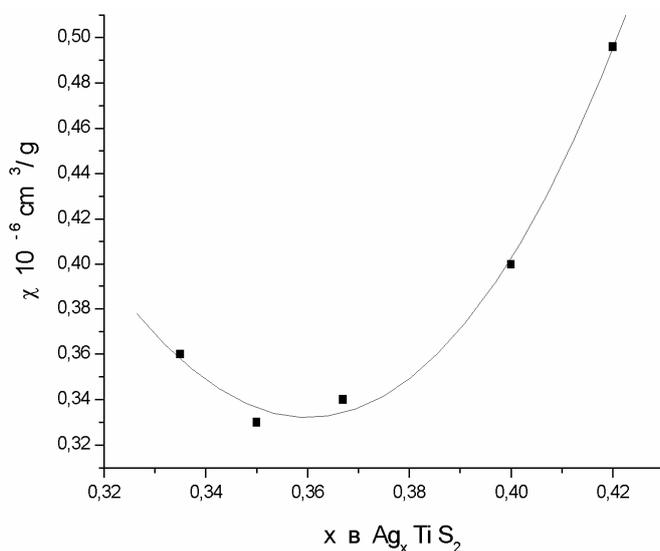


Рисунок. 12.3.

Концентрационная зависимость магнитной восприимчивости при комнатной температуре в Ag_xTiS_2 стадии 1 [41.1]. Область гомогенности стадии 2 слишком мала, так что для неё не удаётся наблюдать зависимости χ от x . Точками показаны экспериментальные результаты; линия – оптимизация по формуле (7.3) с параметрами, указанными в тексте.

Хотя это обстоятельство не позволило добиться высокой отражательной способности (коэффициент отражения $R \sim 0,4$), что привело к явно заниженным значениям диэлектрической проницаемости ϵ_0 , частотная зависимость $R(\omega)$, где ω - частота вблизи края плазменного отражения, с высокой точностью аппроксимируется известной формулой Друде [24.3], а плазменная частота $\omega_p = \left[\frac{4\pi e^2 N}{m} \right]^{1/2}$ имеет правильную зависимость от концентрации. Значения параметров оптимизации $R(\omega)$ для материалов с различным содержанием серебра приведены в Таблице 3.3.

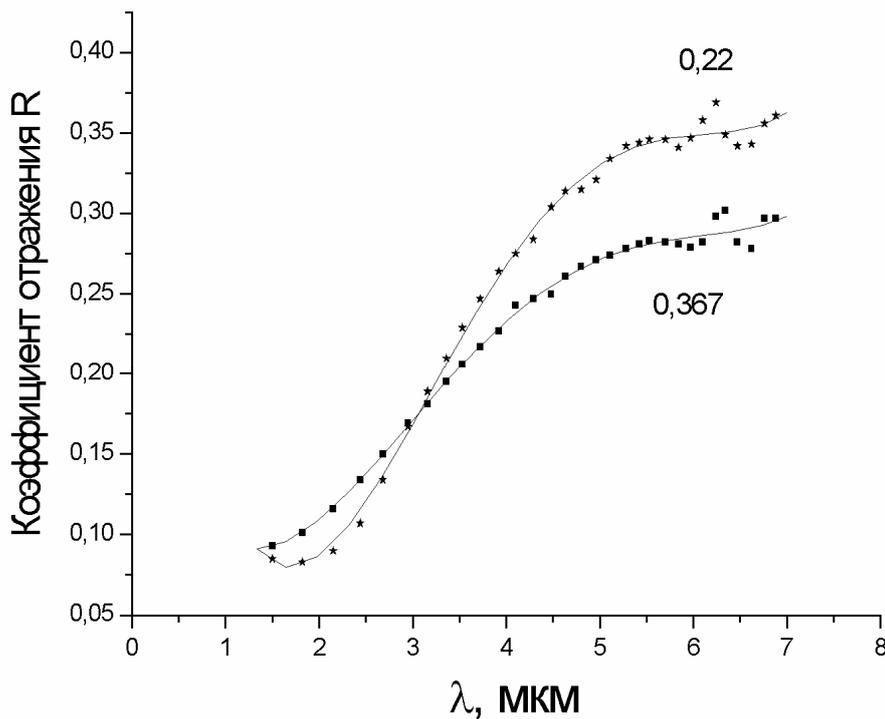


Рисунок 13.3.

Коэффициент отражения R как функция частоты ω вблизи края плазменного отражения для образцов Ag_xTiS_2 стадий 1 и 2 [41.1]. Линией показан результат оптимизации по формуле Друде с параметрами перечисленными в Таблице 3.3.

Итак, как видно из рассмотрения данных по термоЭДС, магнитной восприимчивости и оптическим спектрам, все эти эксперименты могут быть описаны в рамках представлений о возникновении при интеркалировании серебра в TiS_2 полосы локализованных состояний на фоне двумерной зоны проводимости исходного материала (BCC-2), определяемых формулой:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{m}{\pi^2 h^2 c_0} + \frac{N_0}{\pi} \frac{\Delta}{(\varepsilon - E_d)^2 + \Delta^2} \quad (10.3)$$

Таблица 3.3.

Значения параметров оптимизации зависимости коэффициента отражения R от частоты ω вблизи края плазменного отражения [41.1]; τ - время релаксации, S - среднеквадратичная ошибка.

X	$\omega_p \cdot 10^{15} \text{сек}^{-1}$	τ	ϵ_0	$N \cdot 10^{21} \text{см}^{-3}$	m/m_0	S
0,22	17,35	0,10	5,01	3,586	3,79	0,019
0,35	20,00	0,06	5,06	5,330	4,24	0,015
0,367	20,29	0,05	4,88	5,618	4,34	0,006
0,38	20,44	0,09	4,45	5,766	4,38	0,009
0,42	22,26	0,05	3,22	6,345	4,37	0,011

Энергия таких состояний слегка превосходит энергию Ферми TiS_2 , так что увеличение концентрации электронов при увеличении содержания серебра приводит к попаданию уровня Ферми в полосу локализованных состояний. Очевидно, что уменьшение E_d , эквивалентное увеличению энергии связи электрона с атомом примеси, должно приводит к снижению порога начала локализации, а увеличение – к повышению. В последнем случае, локализация может вообще не наблюдаться экспериментально, если значение пороговой концентрации примеси будет превышать предельную её растворимость. Кажется естественным связать величину E_d с зарядом иона примеси. Тогда можно ожидать локализации для материалов, интеркалированных примесями с валентностью больше чем 1: Fe, Co, Cr, Mn, Ti и пр. Для случая же щелочных металлов, потенциал ионизации которых меньше, чем у серебра, следует ожидать сдвига порога локализации в сторону больших концентраций интеркаланта. То обстоятельство, что для них локализация вообще не наблюдается, означает, по-видимому, что пороговая концентрация примеси превосходит предел растворимости. В общем случае, представляется возможным связать E_d и, следовательно, пороговую концентрацию начала наблюдаемой локализации, с потенциалом ионизации интеркалированной примеси в экспериментально наблюдаемом валентном состоянии. Наибольшим потенциалом ионизации среди щелочных металлов обладает Li^+ : 5,3918 эВ, а наименьшим среди переходных металлов – Fe^{+2} : 16,188 эВ [58.2]. Они наиболее близки к величине потенциала ионизации Ag^+ - 7,5763 эВ сверху и снизу и потому наилучшим образом подходят для установления справедливости приведённых рассуждений. Кроме того, представляется интересным рассмотреть влияние интеркаляции титаном, как предельный случай металла, весьма высоким потенциалом ионизации – 43,27 эВ. Рассмотрим электрические свойства дисульфида титана, интеркалированного этими металлами.

3.3. Электрические свойства других интеркалатных соединений.

Литературные данные.

3.3.1. Электрические свойства Li_xTiS_2

Электрические свойства Li_xTiS_2 в диапазоне составов $0 < x < 1$ были тщательно изучены в работах Кембриджской школы [17.3, 28.3]. Основной их вывод состоит в полной ионизации лития и переносе заряда в зону проводимости TiS_2 без какого-либо заметного её возмущения (модель жёсткой зоны). Этот результат хорошо согласуется с данными ЯМР по сдвигу Найта [30.3] и измерение эффекта Холла, показавшее для полностью интеркалированного $LiTiS_2$ концентрацию носителей заряда близкую к одному электрону на формульную единицу [31.3].

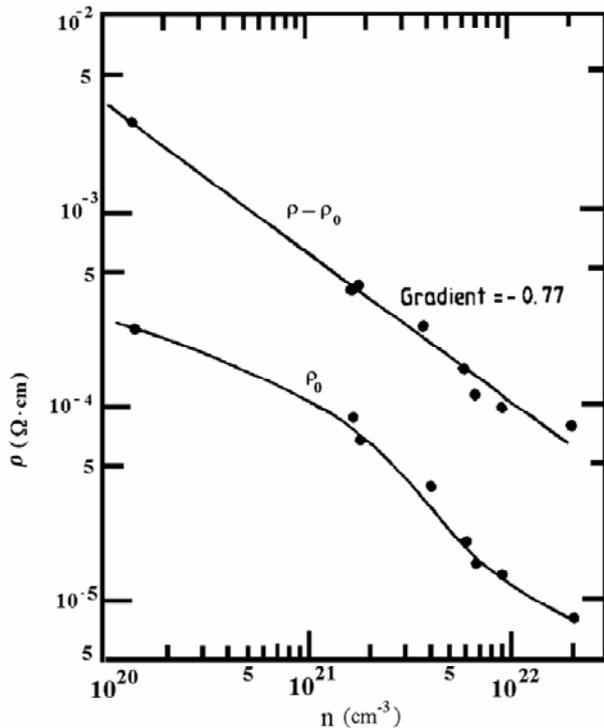


Рисунок 14.3.

Зависимость температурно-зависящей ($\rho - \rho_0$) и температурно-независящей (ρ_0) составляющих сопротивления Li_xTiS_2 от содержания лития из работы [28.3]. Уменьшение $\rho - \rho_0$ с ростом n объясняется увеличением концентрации электронов проводимости. Уменьшение ρ_0 объясняется усилением экранировки электронами проводимости кулоновского потенциала иона Li^+ .

Температурная зависимость сопротивления Li_xTiS_2 описывается формулой: $\rho = \rho_0 + aT^n$, где n изменяется от 2,3 для $x = 0$ до 1,2 для образцов близких к составу $LiTiS_2$. Следует отметить, что такая же тенденция наблюдается и для Ag_xTiS_2 , где для наиболее богатых серебром образцов температурная зависимость проводимости практически линейна (Рис. 7.3.). Это обстоятельство позволяет выделить из сопротивления температурно-зависящий $\rho - \rho_0$ и температурно-независящий ρ_0 вклады. Второй вклад авторы связывают с рассеянием электронов на потенциале ионизованного Li . Увеличение содержания лития приводит к уменьшению как $\rho - \rho_0$ так и ρ_0 . Последнее авторы связывают с увеличением экранировки потенциала примеси носителями заряда, концентрация которых растёт с ростом содержания интеркаланта. При этом концентрационную

зависимость обоих вкладов удалось описать в предположении постоянства эффективной массы носителей, не изменяющейся при интеркаляции. Это обстоятельство указывает на то, что в случае справедливости модели жёсткой зоны добавление одного электрона на формульную единицу не приводит к выходу уровня Ферми за пределы самого нижнего минимума зоны проводимости в точке L, в полном соответствии с конечной моделью, использованной для описания электронных свойств Ag_xTiS_2 , см. формулу (10.3).

3.3.2. Электрические свойства Ti_xTiS_2

Температурная зависимость сопротивления самоинтеркалированного TiS_2 , тщательно изучавшаяся во многих работах (см., например, обзор [22.2] а также [23.2, 32.2, 32.3, 33.3]), подчиняется тому же закону, что и для Li_xTiS_2 . Однако, концентрационная зависимость ρ_0 демонстрирует немонотонное поведение: уменьшение сопротивления в диапазоне концентраций носителей заряда $0 < n < 4 \cdot 10^{20}$ и возрастание при больших n . Такое поведение сопротивления при малых концентрациях носителей заряда было удачно объяснено наличием «дефектов смещения» – дополнительных атомов титана в вdB-щели, переходящих туда под влиянием интеркалированного титана. Такие атомы могут играть роль доноров, приводя к более быстрому росту концентрации носителей заряда, чем это предсказывает формула (1.3). Увеличение остаточного сопротивления, см. Рис. 15.3., при $n > 4 \cdot 10^{20}$ было объяснено в работе [32.2] практически в той же модели, что была использована для описания свойств Ag_xTiS_2 – ВСС-2. Авторы рассматривали случай с $E_d > E_F$ и получили хорошее согласие с экспериментом. Фактически, они предполагали наличие ионов Ti^{4+} в составе регулярной решётки и Ti^{3+} в вdB-щели. Естественно, что электронами проводимости считались электроны, переданные в зону проводимости. Тогда нагрев должен приводить к ионизации Ti^{3+} и росту концентрации свободных носителей заряда. Действительно, данные по эффекту Холла хорошо согласуются с этим заключением. Однако, при условии $E_d > E_F$ расчёт показывает не уменьшение, а увеличение концентрации Ti^{3+} с нагревом! Это естественно, поскольку если полоса ВСС расположена выше уровня Ферми, то нагрев будет приводить к забросу туда электронов с последующим их захватом. С другой стороны, если принять, что полоса ВСС расположена под уровнем Ферми, то наблюдаемая температурная зависимость концентрации носителей оказывается совершенно естественной. Следует также отметить, что такого рода бездисперсионная полоса действительно наблюдается экспериментально на фотоэмиссионных спектрах [32.2]. Представляется, что эти результаты свидетельствуют о залегании полосы локализованных состояний в случае интеркалирования титаном, под уровнем Ферми.

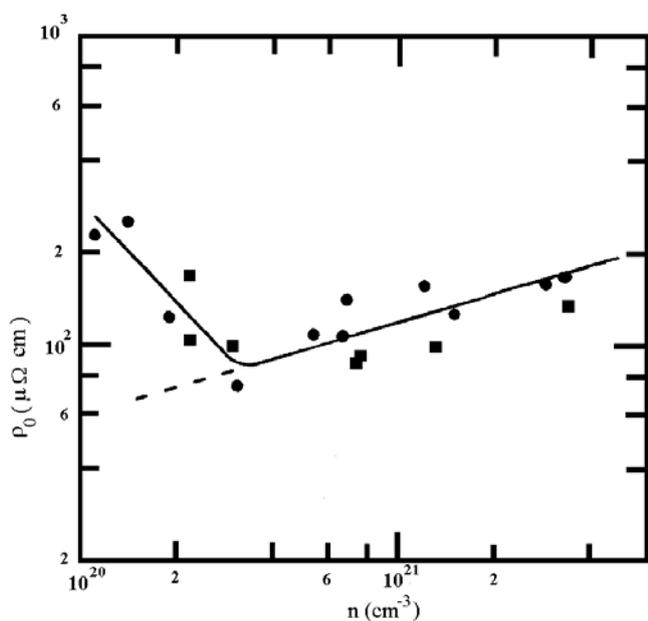


Рисунок 15.3.

Зависимость температурно-независящего вклада в сопротивление $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$ от концентрации носителей заряда из работы [12.3]. Кружками показаны результаты работ [17.3 и 32.2], квадратами – данные [15.2]. Увеличение сопротивления с приближением к стехиометрии объясняется образованием «дефектов смещения» [22.2].

Таким образом, результаты исследований TiS_2 , интеркалированного титаном и литием хорошо согласуются, по крайней мере, качественно с вышеприведёнными рассуждениями о влиянии заряда примеси на глубину залегания полосы локализованных состояний.

3.3.3. Электрические свойства $M_x\text{TiS}_2$, $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$

Электрические свойства материалов $M_x\text{TiS}_2$, $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, а также $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$, с большой концентрацией избыточного титана, были детально изучены в работах исследователей Хиросимского университета. Основные идеи, использованные для объяснения температурной и концентрационной зависимости сопротивления, коэффициента термоЭДС и постоянной Холла, совпадают с использованными ранее для объяснения этих же свойств интеркалатных соединений с литием и малым содержанием избыточного титана: основным механизмом рассеяния носителей заряда принимается рассеяние на ионизированной примеси; рост концентрации интеркаланта приводит к росту концентрации электронов проводимости. Отклонения от такой простой модели при больших концентрациях интеркаланта связывался либо с упорядочением примеси и, вытекающей из этого, реконструкцией зоны Бриллюэна [34.3], либо с изменением зарядового состояния примеси [15.3], либо с наличием неких гипотетических дырочных особенностей в зоне Бриллюэна, не проявляющихся в зонных расчётах [35.3]. Первое из этих объяснений представляется неубедительным в силу рассматривавшегося ранее влияния величины рассеивающего потенциала на степень локализации носителей заряда: на примере мисфитных материалов установлено, что само по себе изменение рассеяния не способно приводить к локализации носителей заряда. Последние же два представляются вариантами модели ВСС.

Обращает на себя внимание различное поведение постоянной решётки ϵ_0 для материалов с $E_d > E_F$ и $E_d < E_F$: для первых всегда наблюдается увеличение ϵ_0 с ростом концентрации примеси [2.1], для вторых же убывание [16.1, 43.1], по крайней мере в области не слишком больших концентраций интеркаланта [44.1] (см. Главы 1 и 4). Подобная зависимость наводит на мысль о существенно различном характере взаимодействия атомов титана и примеси в случае свободных и локализованных носителей заряда. Очевидно, что в случае $E_d > E_F$ имеет место обычное кулоновское отталкивание положительно заряженных ионов Ti и интеркаланта. В случае же $E_d < E_F$ наблюдается их притяжение. Ясно, что такое притяжение не может иметь характер обычного кулоновского, поскольку даже в случае полной локализации электрона получаются положительные ионы M^{n+} и Ti^{3+} или Ti^{2+} (n – валентность интеркалированного иона). Мало того, легко видеть, что ионам с наибольшими потенциалами ионизации – Cr^{3+} , Ti^{4+} и, следовательно, наибольшими локализованными зарядами, соответствуют далеко не самые большие величины сжатия постоянной ϵ_0 (см. Рис. 50.4). Наиболее правдоподобным кажется предположение о возникновении ковалентной связи Ti-M-Ti. Аргументы в пользу формирования таких центров при интеркаляции переходных металлов приведены в Главе 2 и, частично, Главе 1. Тогда деформация не будет столь просто связана с зарядом примеси, а должна будет находиться из оптимизации формы квазимолекулы Ti-M-Ti для заданной природы примеси и решётки-матрицы. Очевидно, что в этом случае придётся учитывать не только величину заряда, но и упругость решётки-матрицы. Влияние этого фактора легко установить, сравнивая изоструктурные материалы семейства TiX_2 , $X = S, Se, Te$, отличающиеся возрастающей поляризуемостью решётки из-за увеличивающегося размера атома халькогена.

Среди интеркалатных соединений, где халькогеном являются селен и теллур наиболее подробно и последовательно исследованы свойства диселенида и дителлурида титана, интеркалированных серебром. Рассмотрим сначала интеркалатные соединения на основе $TiSe_2$.

3.4. Электрические свойства других интеркалатных соединений. Экспериментальные результаты и их обсуждение.

3.4.1. Электрические и магнитные свойства Ag_xTiSe_2 .

Экспериментально, исследование этого материала было выполнено точно также, как и для Ag_xTiS_2 . Как уже указывалось в Главе 1, область малых концентраций интеркаланта оказывается недоступной для измерений в силу неоднородности материала при содержании серебра меньшем, чем 17 мол.% [45.1]. Это обстоятельство сразу же наводит на мысль о наличии ковалентных связей между внедрённым серебром и решёткой-матрицей. Действительно, если неоднородность связана с

взаимодействием атомов серебра друг с другом, то следует ожидать её появления с ростом содержания серебра. В данном же случае вторая фаза образуется при внедрении первых же атомов серебра. Минимальная концентрация, доступная для электрохимического анализа – 10^{-6} мол.% уже соответствует двухфазной области. Следовательно, причиной образования второй фазы может служить только взаимодействие серебро-решётка. Это обстоятельство позволяет ожидать локализации носителей заряда в фазе с минимальным содержанием серебра.

Действительно, температурные зависимости проводимости образцов из области гомогенности этой фазы, Рис. 16.3., имеют неметаллическое поведение. Особенно ярко это видно для области температур ниже 120°C , отделённой от области более высоких температур аномалией в виде максимума проводимости. Увеличение проводимости с ростом концентрации серебра указывает на то, что носителями являются электроны, внесённые при интеркаляции. Температурные зависимости коэффициента Зеебека демонстрируют смену знака носителей заряда от электронов при низких температурах к дыркам при нагреве. Причём повышение температуры такого перехода с ростом концентрации серебра указывает на то, что серебро в данном случае выступает как донор.

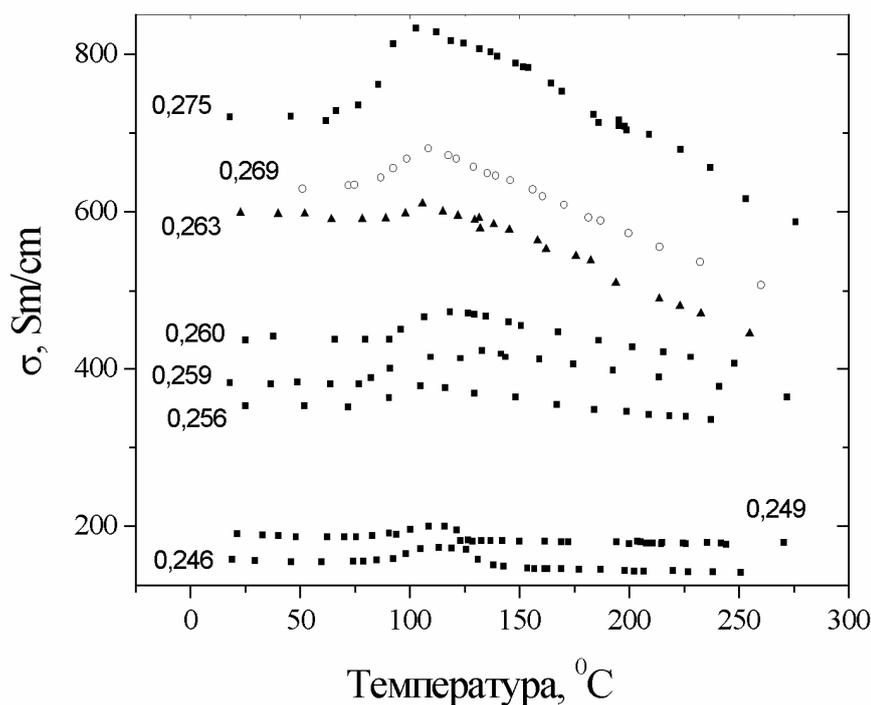


Рисунок 16.3.

Температурная зависимость проводимости материалов области гомогенности фазы с минимальным содержанием серебра - AgTi_4Se_8 [46.1]

С этим выводом хорошо согласуются результаты измерений постоянной Холла R_H , отрицательный знак которой указывает на электронную природу носителей заряда, а

уменьшающаяся с ростом содержания серебра величина R указывает на растущую их концентрацию.

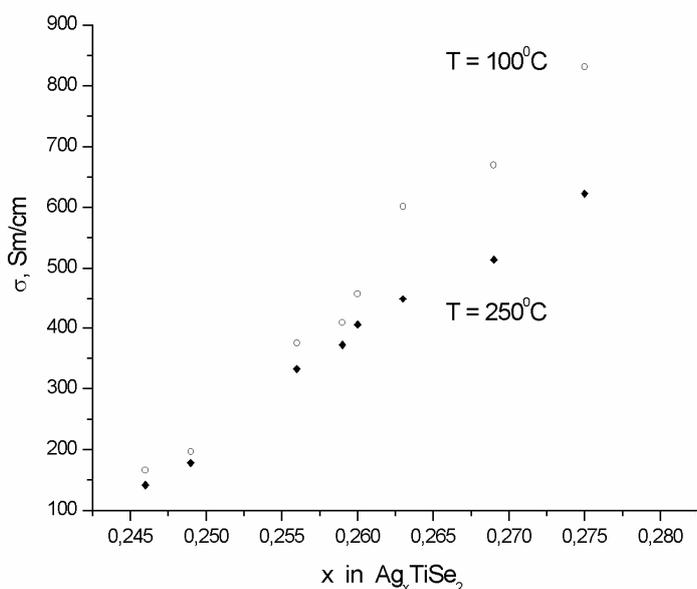


Рисунок 17.3.

Зависимость проводимости от содержания серебра в $AgTi_4Se_8$ при температурах выше ($250^\circ C$) и ниже ($100^\circ C$) аномалии [46.1].

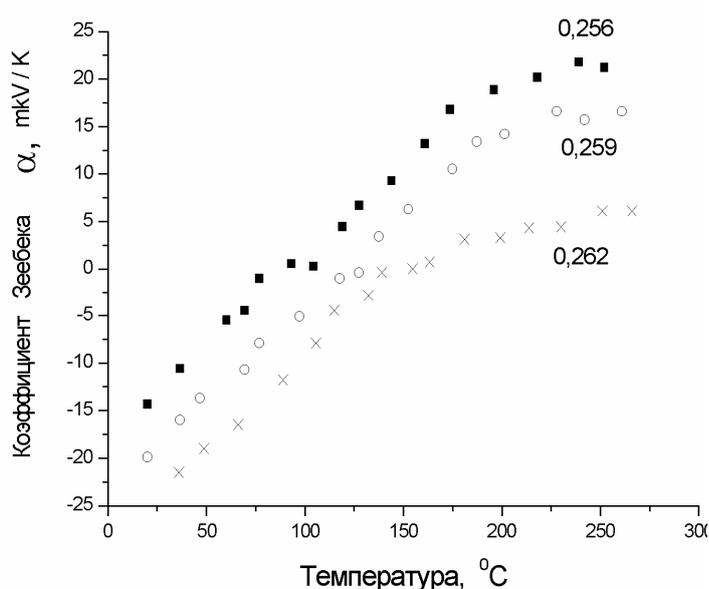


Рисунок 18.3.

Температурные зависимости Коэффициента Зеебека для фазы $AgTi_4Se_8$ с различным содержанием серебра [46.1]. Видно, что увеличение концентрации серебра приводит к повышению температуры перехода от проводимости n-типа к проводимости p-типа.

Ступенькообразное уменьшение R при нагреве, Рис. 19.3., может быть вызвано как возрастанием концентрации электронов проводимости, так и появлением компенсирующего вклада дырок. В пользу последнего предположения говорит смена знака коэффициента Зеебека, наблюдающаяся при нагреве. Очевидно, что единственным источником дырок может служить валентная зона. Однако, если учесть то обстоятельство, что концентрация собственных дырок в $TiSe_2$ составляет $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [22.2], а концентрация серебра и, следовательно, внесённых вместе с ним электронов, не меньше чем $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, то ясно, никаких дырок в эксперименте при столь умеренных температурах наблюдаться не должно. В случае если эти электроны свободны, то оценка положения уровня Ферми в зоне проводимости по формуле (7.3) приводит к величине 0,2

эВ над потолком валентной зоны. Наблюдаемое же появление дырок при температурах выше примерно 100⁰С указывает на то, что эта оценка даёт результат завышенный, как минимум, на порядок.

Такая ситуация могла бы возникнуть в случае, если уровень Ферми в AgTi₄Se₈ располагался бы непосредственно внутри зоны локализованных состояний. Тогда плотность состояний зоны проводимости была бы намного выше величины, получающейся в рамках модели жёсткой зоны. Более того, она возрастала бы с ростом содержания серебра и можно было бы ожидать только слабого смещения уровня Ферми при изменении x. Проверить это предположение представляется возможным, исследуя концентрационную зависимость магнитной восприимчивости, имеющей Паулиевский характер. Действительно, как легко видеть из Рис. 20.3., интеркаляция серебра приводит к возникновению узкой зоны непосредственно на уровне Ферми.

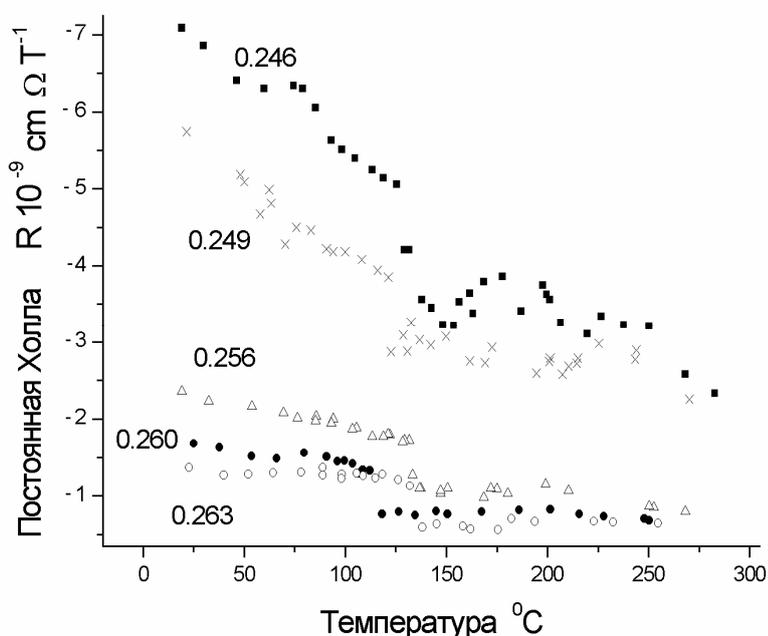


Рисунок 19.3.

Температурные зависимости постоянной Холла R при различном содержании серебра в фазе AgTi₄Se₈ [46.1].

Таким образом, представленные экспериментальные результаты подтверждают попадание уровня Ферми в AgTi₄Se₈ в полосу локализованных состояний. Очевидно, что это отличие от случая Ag_xTiS₂, где ПЛС располагалась чуть выше уровня Ферми, может быть связано с большей поляризуемостью TiSe₂ по сравнению с TiS₂. Это обстоятельство позволяет ожидать более сильной локализации носителей и в случае интеркаляции переходных металлов в TiSe₂ по сравнению с наблюдаемой локализацией в случае интеркаляции их в TiS₂.

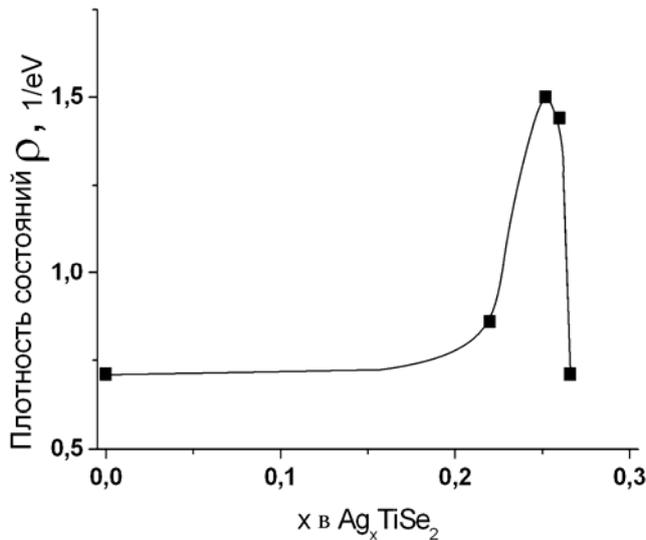


Рисунок 20.3.

Плотность состояний на уровне Ферми Ag_xTiSe_2 вычисленная из магнитной восприимчивости Паулевского типа [36.3].

В то же время, проводимость фазы 2 (см. Главу 1, Рис. 20.1.) более богатой серебром, чем $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$, показывает металлизацию электронов проводимости [36.3]. Аналогичный эксперимент для ещё более богатой серебром фазы 1 выполнить не удалось, поскольку внедрение столь большого количества серебра – почти 25 %мол. - без охлаждения образца сопряжено с чисто техническими сложностями: изменение состава приводит к изменению объёма всех составляющих электрохимической ячейки и нарушению электрического контакта в ней.

Налицо существенно различная природа носителей заряда в $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ и фаз с большим содержанием серебра. Такой эффект мог бы возникнуть в случае перехода уровня Ферми через верхний край ПЛС и выхода в область зонных состояний при увеличении x . Возникает вопрос: как же может уровень Ферми выйти за пределы ПЛС, если добавление атома серебра приводит к одновременному появлению электрона и связанного состояния?

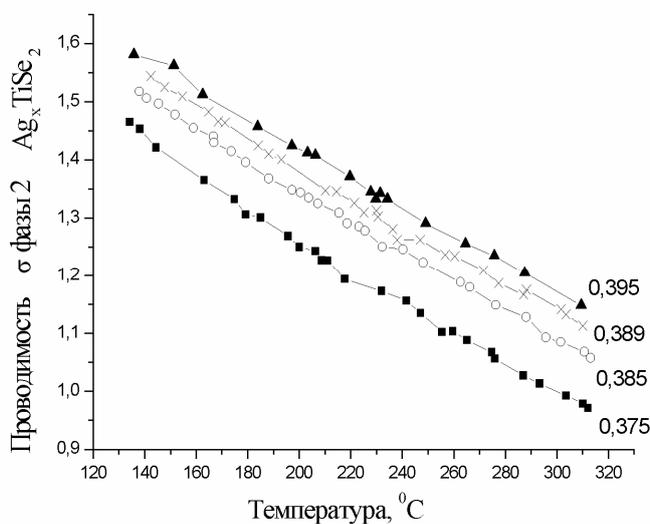


Рисунок 21.3.

Температурные зависимости проводимости фазы 2 Ag_xTiSe_2 [36.3]. В отличие от $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ наличие металлическая зависимость, указывающая на попадание уровня Ферми в зону свободных электронных состояний.

Ответ, по-видимому, состоит в том, что структура $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ и фаз 2 и 1 существенно отличается. Действительно, если для $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ параметры решётки практически совпадают с параметрами TiSe_2 , то налицо эффективное сближение слоёв решётки-матрицы, компенсирующее отталкивание с заполненными оболочками атомов серебра. Это похоже на структурные следствия интеркаляции TiS_2 переходными металлами [16.1], вызывающими сильную локализацию носителей заряда. В то же время концентрационные зависимости термодинамических функций, в первую очередь, свободной энергии образования, для $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ и фаз 1 и 2 существенно отличаются. Последние демонстрируют практически линейную зависимость, характерную для случая справедливости модели жёсткой зоны (подробнее, см. Главу 4, Рис. 43.4.-46.4.). Это хорошо согласуется с выводом о стадийной природе фаз 1 и 2, но не объясняет отсутствие в них локализации носителей заряда – в Ag_xTiS_2 наличие стадий наблюдается на фоне локализации.

Для достижения электрической нейтральности центр локализации должен содержать количество электронов равное валентности интеркаланта. В случае серебра это один электрон. Степень локализации зависит от перекрытия орбиталей таких центров. Ясно, что увеличение концентрации примеси приводит к усилению перекрытия и уменьшению степени локализации. Критическую концентрацию примеси, после которой примесные электроны нельзя рассматривать, как локализованные можно найти в рамках теории протекания [37.3]. Для плоских треугольных решёток с координационным числом 6 порог протекания задачи узлов с взаимодействием только между ближайшими соседями хорошо известен и равен 0,5 [38.3]. Если внедрение примеси приводит к блокировке заполнения ближайших вдоль оси с октаэдрических позиций, то каждый атом примеси создаёт два атома титана, ею координированных. Следовательно, для таких материалов характерным составом будут являться $x = 0,25$ и $0,5$. Первый из этих порогов соответствует достижению протекания по атомам титана, координированным примесью, а второй – протеканию в подрешётке примеси благодаря прямому перекрытию орбиталей примесных атомов, если, конечно, пространственная протяжённость орбиталей примеси достаточно велика, чтобы обеспечить перекрытие при попадании примеси в ближайшие кристаллографические позиции. Увеличение концентрации примеси сверх порога протекания должно, очевидно, приводить к металлизации примесных электронов. В случае слабой локализации, как в системе Ag_xTiS_2 , не наблюдается никаких признаков применимости теории протекания. Усиление же локализации при переходе к Ag_xTiSe_2 , приводит к различной форме носителей заряда по разные стороны порогового значения $x = 0,25$. То, что для достижения металлизации требуется несколько больше примеси, чем точное значение $0,25$, можно объяснить дефектностью - частичным заполнением не только окта- но и тетраэдрических позиций в В-щели. Это позволяет оценить степень заполнения тетра-позиций, как разницу между наиболее богатой серебром границей фазы $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ и стехиометрическим составом $\text{Ag}_{0,256}\text{TiSe}_2$, соответствующим наименьшей

дефектности в серебряной подрешётке (см. ниже). Учитывая, что на формульную единицу TiSe_2 приходится 2 тетра-позиции, их заполнение при температуре 200°C составляет 0,09 атома серебра. Эта величина близка к экспериментально определённой из дифракционных данных аналогичной величине для Ag_xTiTe_2 , составляющей 0,1 – 0,18 [39.3]. Такое совпадение свидетельствует в пользу правильности подхода, связывающего предел локализации носителей заряда с протеканием в подрешётке примесных центров.

Таким образом, переход от фазы $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ с локализованными носителями к фазам стадийной природы 2 и 1 можно связать с уменьшением степени локализации носителей вследствие формирования примесной зоны. Стало быть, уменьшение плотности состояний на уровне Ферми при $x > 0,265$ не является результатом заполнения ПЛС, а есть следствие перестройки спектра носителей заряда с размытием ПЛС в полноценную зону.

3.4.2. Влияние интеркаляции серебром на электрон-решёточную аномалию в диселениде титана

Любопытное доказательство того факта, что электроны, вносимые с серебром, не являются зонными, а локализованы на узком примесном уровне были получены при изучении влияния интеркалирования серебром на фазовый переход вблизи температуры 200 К. Этот переход в исходном материале – TiSe_2 был обнаружен по аномалии на температурной зависимости проводимости [40.3] ниже 200 К, формированию сверхструктуры $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ [41.3] и уменьшению магнитной восприимчивости Паулиевского типа [42.3]. Весь комплекс явлений свидетельствует об уменьшении плотности состояний на уровне Ферми вплоть до образования щели (или псевдощели). Такого типа переходы наблюдаются в дихалькогенидах переходных металлов V-й группы и связываются с Пайерлсовскими неустойчивостями – захват группой атомов электрона проводимости с образованием ковалентной связи. С точки зрения зонной модели это эквивалентно расщеплению частично заполненной зоны на полностью заполненную и полностью пустую подзоны с понижением энергии первой и повышением второй, так, что на уровне Ферми образуется щель. Поскольку захваченные электроны становятся периодически распределёнными в решётке, вместо равномерно размазанных, то такое состояние получило название состояния с “Волной Зарядовой Плотности” – ВЗП. В этой модели критически важную роль играет степень заполнения расщепляющейся зоны, поскольку избыток электронов приводит к экспоненциальному уменьшению энергетического выигрыша от такого перехода. В то же время, заполнение зон TiSe_2 столь мало – от 0,05 [5.2] до 0,006 [42.3] электрона на формульную единицу – что равномерное периодическое распределение электронов требует образования очень больших ковалентно-связанных кластеров с гораздо большим увеличением размера элементарной ячейки. Это обстоятельство вынудило Вилсона предложить другой механизм перехода [22.2] –

возникновение связи между электронами, расположенными на атомах титана и дырками на атомах селена – экситонов, вызывающего искажение решётки. Такое состояние – “экситонного изолятора” ЭИ отличается от ВЗП тем, что требует наличия не правильного заполнения зоны проводимости, но наличия одинакового количества электронов и дырок. Что и обеспечивается полуметаллическостью материала. Обсуждению применимости каждой из указанных моделей перехода посвящена обширная литература; см., например, обзоры [22.2] и оригинальные статьи [43.3]. Следует отметить, что дискуссия продолжается и по сей день. Сложность ситуации состоит в том, что изменение концентрации носителей заряда вследствие либо замещения титана иновалентной примесью, либо интеркалирования, приложения внешнего давления и прочие воздействия приводят к одинаковым последствиям в обеих моделях – подавлению перехода либо из-за сдвига уровня Ферми из оптимального положения (модель ВЗП) либо из-за нарушения электронно-дырочного баланса (модель ЭИ). Различие между моделями заключается в разном влиянии дефектности кристаллической решётки (при сохранении концентрации носителей заряда) – в модели ВЗП её рост должен приводить к несоразмерности периода распределения электронов с периодом решётки; в модели же ЭИ – к разрушению дальнего порядка и полному подавлению локализации. Экспериментально наблюдается второе, поэтому аргументы модели ЭИ выглядят предпочтительней.

На температурных зависимостях проводимости, см. Рис. 22.3., и магнитной восприимчивости, см. Рис. 23.3., фазы $Ag_{1/4}TiSe_2$ наблюдается аномалия [44.3], хоть и не столь яркая, но очень похожая на ту, что регистрируется для $TiSe_2$ вблизи описанного перехода. Это обстоятельство позволяет заключить, что интеркаляция серебром не уничтожает переход ВЗП – ЭИ. Так может быть только в том случае, если электроны, внесённые с серебром, не попадают в зону проводимости соединения-матрицы. В пользу этого свидетельствует и отсутствие деформации решётки $TiSe_2$ при интеркаляции, см. Таблицу 2, Главы 1. По-видимому, единственным объяснением этого факта может служить предположение о попадании электронов серебра в примесную зону, расположенную за пределами подрешёток Ti и Se.

Из Рис. 24.3. легко видеть, что увеличение содержания серебра приводит к повышению температуры перехода. С другой стороны, точка компенсации на температурных зависимостях коэффициента Зеебека, см. Рис. 18.3., ведёт себя точно также. Это позволяет считать, что резистивная аномалия возникает в точке равенства концентраций электронов и дырок, что является аргументом в пользу модели ЭИ. Амплитуда же аномалии максимальна при наиболее упорядоченном составе $x = 0,256$ и убывает при отклонении от него как в сторону увеличения, так и уменьшения x . Это указывает на подавление дальнего порядка и резистивной аномалии с ростом дефектности в полном соответствии с имеющимися литературными данными [42.3, 45.3].

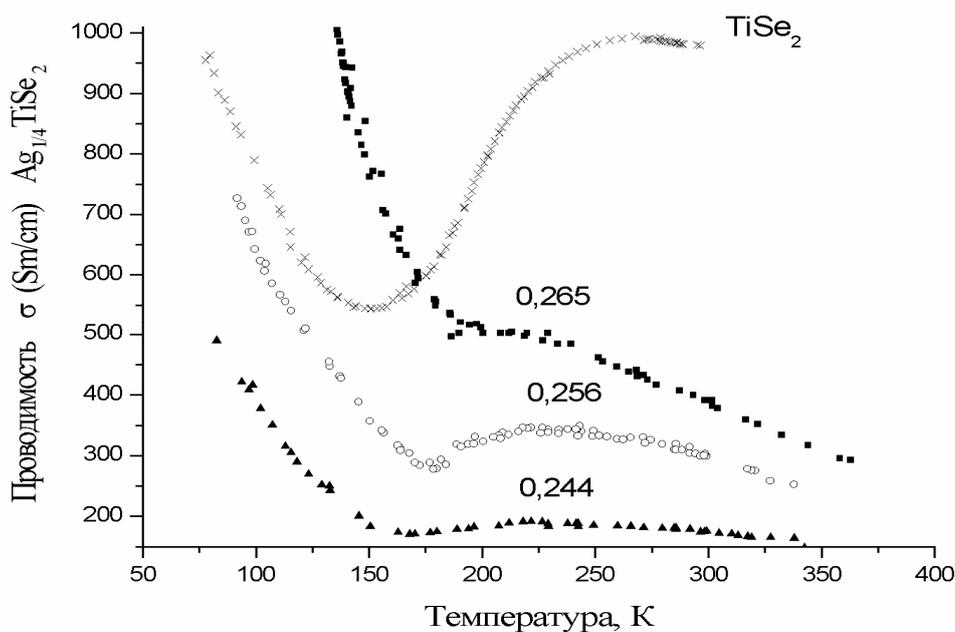


Рисунок 22.3.

Температурные зависимости проводимости Ag_xTiSe_2 для разных x из области гомогенности фазы $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ [44.3] (значения x приведены рядом с каждой кривой) и TiSe_2 . Отчётливо наблюдается резистивная аномалия схожей формы (хотя и различной амплитуды) и вблизи одинаковой температуры 200 К как для TiSe_2 , так и для Ag_xTiSe_2 .

Не вполне ясно, какова причина подавления перехода при внедрении многовалентных металлов, которые также должны передавать электроны на локализованный уровень. Одной из возможных причин может служить глубокое залегание локализованного уровня под уровнем Ферми, приводящее к захвату собственных электронов TiSe_2 . Тогда интеркаляция эквивалентна окислению и, следовательно, нарушению электронно-дырочного баланса в пользу последних.

Другой вариант объяснения состоит в сильной деформации решётки при внедрении переходных металлов, приводящей к деформации и зоны Бриллюэна и, следовательно, нарушающей условия электрон-дырочного спаривания. Внедрение же щелочных металлов подавляет переход из-за переноса заряда в зону проводимости и уничтожения дырок [28.3].

Итак, приведённые сравнительные данные по Ag_xTiS_2 и Ag_xTiSe_2 показывают, что локализация носителей заряда усиливается при утяжелении атома халькогена. По-видимому, этот процесс можно описать как понижение энергии ПЛС относительно уровня Ферми исходного материала (уменьшение E_d). Представляется любопытным рассмотреть как это будет проявляться для материалов, в которых ПЛС располагается ниже уровня Ферми даже в случае самого лёгкого из халькогенов. Наиболее простым примером такого материала могут служить дихалькогениды титана, интеркалированные железом. Рассмотрим подробнее влияние интеркаляции железом на электрические свойства диселенида титана.

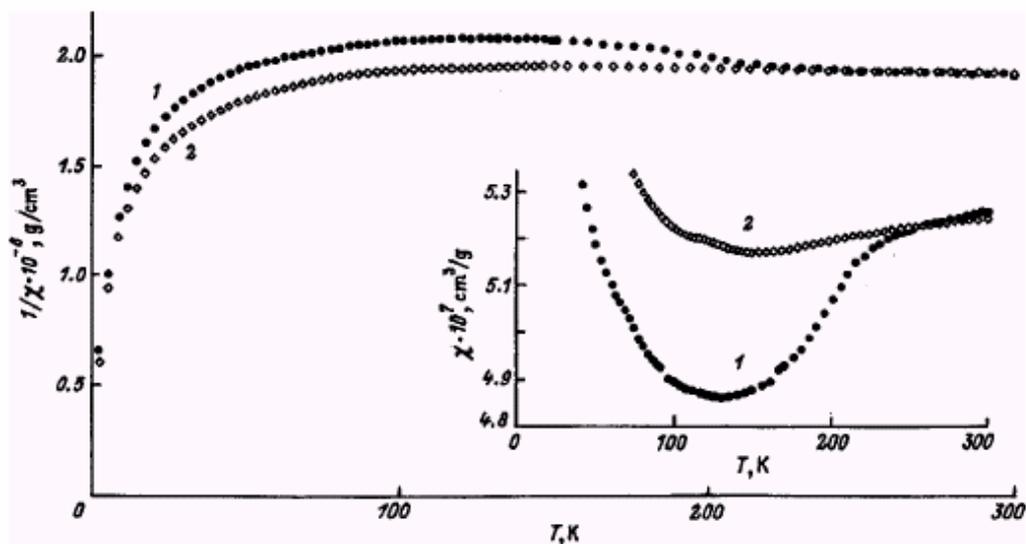
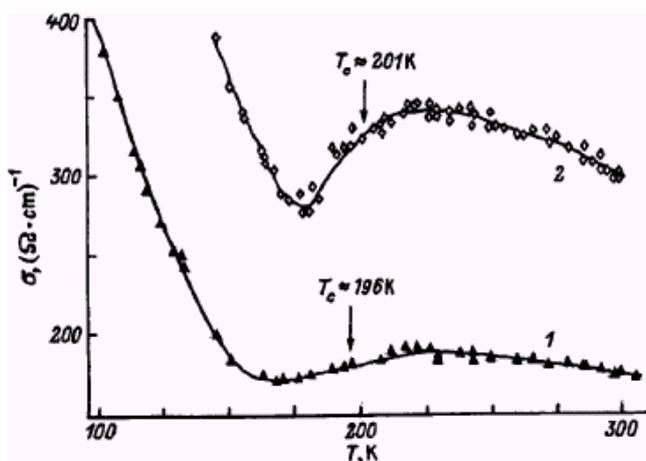


Рисунок 23.3.

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости исходного TiSe_2 (кривая 1) и $\text{Ag}_{0,256}\text{TiSe}_2$ (кривая 2) [44.3]. На вставке – прямая восприимчивость для тех же образцов. Сигнал скорректирован на величину диамагнитного вклада.

Рисунок 24.3.



Температурная зависимость проводимости для $\text{Ag}_{0,244}\text{TiSe}_2$ (кривая 1) и $\text{Ag}_{0,256}\text{TiSe}_2$ (кривая 2) [44.3]. В этом масштабе хорошо видно, что увеличение содержания серебра приводит к росту температуры перехода.

3.4.3. Электрические свойства Fe_xTiSe_2

Как следует из структурных данных (см. Главу 1 и 4), интеркаляция железа приводит к сближению слоёв TiSe_2 . Очевидно, что этот эффект может быть связан с образованием ковалентной связи между атомами железа и ближайшими атомами титана. Тогда, можно ожидать что нагрев будет приводить к разрыву этой связи. На магнитной восприимчивости $\text{Fe}_{0,5}\text{TiSe}_2$ наблюдается аномалия при температуре 500°C , в виде скачкообразного увеличения магнитного момента [46.3]. Вероятно, этот переход и можно связать с разрывом ковалентной связи Ti-Fe.

Однако столь высокие температуры недоступны для прямого измерения проводимости из-за увеличивающегося с нагревом свыше 300°C испарения халькогена и заметного окисления образца даже в атмосфере азота, очищенного до остаточного давления кислорода 10^{-15} торр. В то же время, в состоянии с разорванными ковалентными связями проводимость должна описываться примерно так же как и в случае модели жёсткой зоны, где роль интеркаланта сводится к рассеянию свободных электронов на кулоновском потенциале примеси, не входящей в состав проводящего слоя. Единственная разница может состоять в величине рассеивающего потенциала, явно значительно большего в случае двухвалентного железа, нежели одновалентных щелочных и благородных металлов. Сравнение же электрических свойств в состояниях с/без связей может характеризовать роль последних в явлениях переноса заряда.

Температурные зависимости проводимости σ и коэффициента Зеебека α измеренные на образцах Fe_xTiSe_2 , закалённых от различных температур [51.1], приведены на Рис. 25.3. и Рис. 26.3. Видно, что полученные зависимости распадаются на две группы. Образцы, закалённые от температуры выше 600°C , демонстрируют проводимость металлического типа с отрицательным коэффициентом Зеебека, указывающим на то, что носителями заряда являются электроны. Отклонения от линейной зависимости $\alpha(T)$ при $T > 200^{\circ}\text{C}$ связано, вероятно, с начинающимся отжигом образцов при нагреве. При более низких температурах зависимости $\alpha(T)$ и $\sigma(T)$ характерны для материалов с одним типом носителей заряда. Образцы, закалённые от температур ниже 500°C слабо отличаются от медленно охлаждённого (на рисунке обозначено как “SC”) и демонстрируют сложную температурную зависимость $\alpha(T)$ и $\sigma(T)$. По-видимому, это указывает на наличие нескольких типов носителей заряда. Данное различие позволяет заключить, что закалка от температуры выше 600°C приводит к фиксации состояния без ковалентных связей.

Таким образом, приведённые результаты хорошо согласуются, на первый взгляд, с рассуждениями о влиянии ковалентных связей на процесс переноса заряда. Поскольку образование ковалентных связей сопровождается характерной деформацией решётки, типа сжатия вдоль оси c , то можно ожидать, что высокотемпературное состояние Fe_xTiSe_2 будет схоже с материалом, интеркалированным щелочными металлами. Рентгеноструктурный анализ (см. Рис. 57.4.) показывает, что постоянные решётки высоко (ВТ) - и низкотемпературных (НТ) – состояний Fe_xTiSe_2 слабо зависят от температуры закалки и составляют, для $\text{Fe}_{0,1}\text{TiSe}_2$, $a_0 = 3,4792(5)$ А, $c_0 = 5,9051(8)$ А (НТ – состояние) и , $a_0 = 3,5408(5)$ А, $c_0 = 5,9872(8)$ А (ВТ – состояние). Хотя размеры решётки изменяются в правильную сторону – закалка приводит к росту обеих постоянных решётки, так, что даже объём элементарной ячейки возрастает, полной релаксации не происходит. В этом можно убедиться, сравнив постоянные решётки $\text{Fe}_{0,1}\text{TiSe}_2$ с аналогичными величинами для TiSe_2 , составляющими $a_0 = 3,5419$ и $c_0 = 6,008$ А. То есть, решётки остаётся сжатой даже в ВТ-

состоянии, не говоря уже о том, что аналогия со щелочными металлами требует увеличения постоянных решётки при интеркаляции!

Таким образом, наблюдаемый переход является переходом между состояниями с сильной и слабой ковалентными связями. Поскольку зарядовое состояние иона Fe^{2+} при указанном переходе не изменяется (на это указывают, в частности, слабость изменения эффективного магнитного момента при переходе между состояниями [46.3]), то не должно изменяться и положение примесной зоны относительно уровня Ферми (E_d). Тогда изменение силы связи и, следовательно, степени локализации носителей заряда можно связать с шириной примесной зоны, так, что ВТ-состоянию соответствует широкая (относительно), а НТ – узкая примесная зона. Схематически это показано на Рис. 27.3. – уменьшение ширины примесной зоны приводит к снижению положения уровня Ферми от E_F^{BT} до E_F^{HT} . Легко видеть, что в ВТ-состоянии перенос осуществляется слабо-локализованными электронами, внесёнными при интеркаляции железа, аналогично случаю интеркаляции щелочных металлов.

При этом наблюдается только один тип носителей, в полном соответствии с экспериментальными данными. В НТ-состоянии в переносе участвуют как собственные носители $TiSe_2$, так и, возможно, локализованные электроны примесной зоны. Последнее зависит от глубины залегания этой зоны под уровнем Ферми. Таким образом, в НТ-состоянии можно ожидать наличия 3-х типов носителей заряда, что, вероятно, и объясняет сложный вид температурных зависимостей проводимости (включая наличие активационных участков) и коэффициента Зеебека образцов Fe_xTiSe_2 в НТ-состоянии.

Следует отметить, что ВТ-образцы демонстрируют поведение существенно отличающееся от материалов, интеркалированных щелочными металлами. Рост содержания примеси не приводит к линейному росту проводимости; её концентрационная зависимость скорее схожа с наблюдающейся в системах M_xTiS_2 (M – переходный металл). Как уже упоминалось, такая зависимость была объяснена одновременным ростом концентрации носителей заряда и рассеивающей примеси. Вероятно, в случае Fe_xTiSe_2 следует использовать такое же объяснение.

Обращает на себя внимание отсутствие НТ-состояния у интеркалатных материалов на основе TiS_2 [2.3]. Учитывая различие в величине деформации, это обстоятельство можно связать с большей жёсткостью решётки TiS_2 по сравнению с $TiSe_2$, препятствующей образованию ковалентного комплекса. Тогда следует ожидать его образования в том случае, если каким-то образом удастся смягчить решётку TiS_2 . Это может быть сделано, например, путём внедрения структурных фрагментов, обладающих большой поляризуемостью. Примером такого материала являются мисфитные соединения, включая рассмотренный ранее $(PbS)_{0,59}TiS_2$.

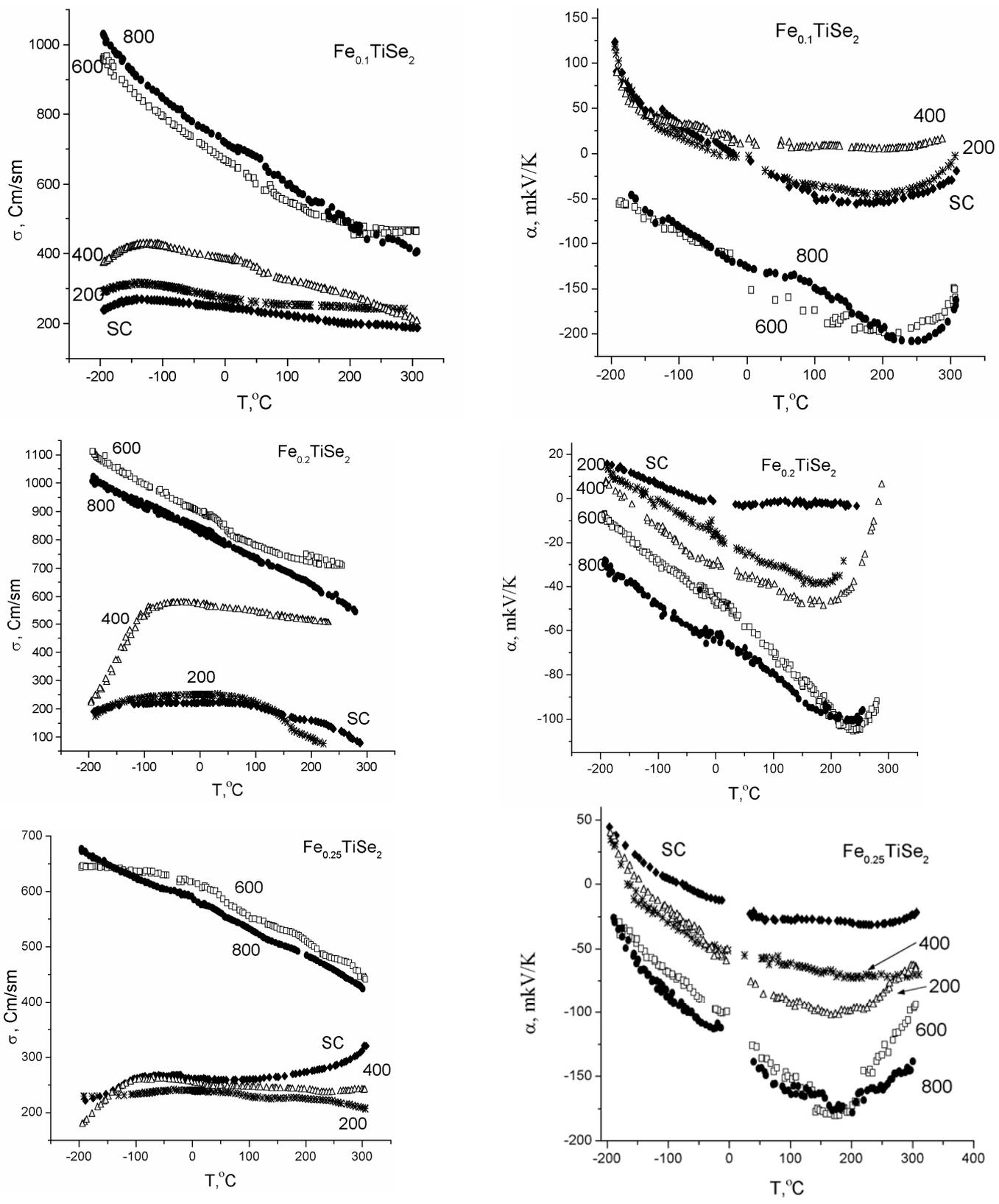


Рисунок 25.3.

Температурные зависимости проводимости и коэффициента Зеебека для образцов Fe_xTiSe_2 , закалённых от различных температур [51.1].

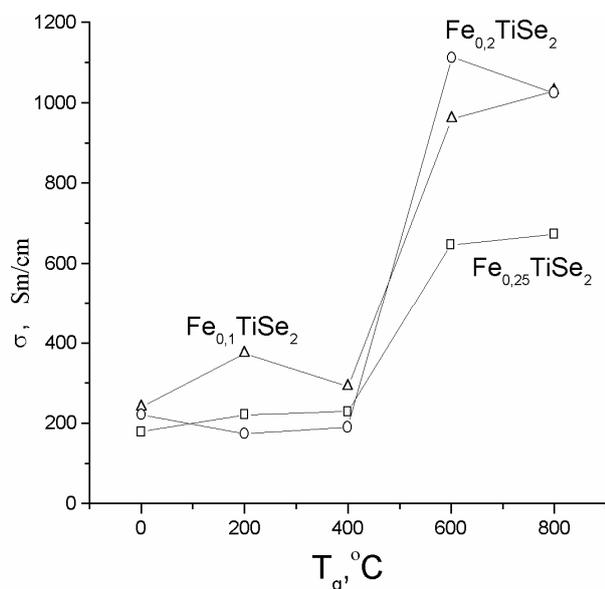


Рисунок 26.3.

Проводимость Fe_xTiSe_2 при $T = 77$ К
как функция температуры закалки
образца [51.1]

Действительно, как показывает эксперимент [47.3], проводимость этого материала, интеркалированного серебром, оказывается на два порядка величины меньше, чем проводимость Ag_xTiS_2 и на три порядка меньше проводимости $(PbS)_{0.59}TiS_2$ а также демонстрирует неметаллический тип температурной зависимости, см. Рис. 26.3. Соответственно, в отличие от Ag_xTiS_2 , интеркаляция приводит не к росту, а к уменьшению параметров решётки. Учитывая то обстоятельство, что атомы серебра в $Ag_x(PbS)_{0.59}TiS_2$ занимают те же кристаллографические позиции, что и в Ag_xTiS_2 и перенос заряда между PbS и TiS_2 – подрешётками пренебрежимо мал [48.3], можно связать это различие исключительно со смягчением решётки за счёт внедрения PbS-фрагментов. Температурные зависимости типа приведённой на Рис. 28.3., характерны для случая, когда носителями заряда являются поляроны малого радиуса [1.4, 2.4], см. Рис. 3.4., Глава 4. В нашем случае их можно идентифицировать с центрами деформации – ковалентными центрами Ti-Ag-Ti, которые одновременно являются и центрами локализации свободных электронов. Очевидно, что условие жёсткости решётки, препятствующее образованию НТ-состояния, должно выполняться для всех материалов при достаточно низких температурах. Следовательно, область существования НТ-состояния должна быть ограничена по температуре не только сверху, но и снизу, как это и видно из Рис. 3.4.

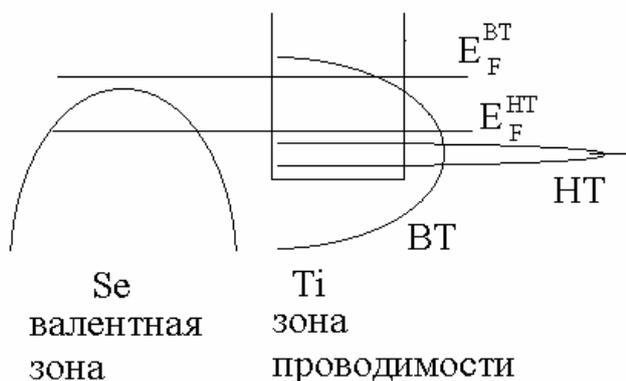


Рис. 27.3.

Схема изменения электронной
структуры при переходе между VT- и HT
– состояниями Fe_xTiSe_2

Однако, исследование свойств интеркалатных материалов не показало распада НТ-состояния вплоть до температур 1,5-1,4 К. О причинах и условиях низкотемпературной устойчивости сильно локализованного НТ-состояния пойдёт речь в Главе 4.

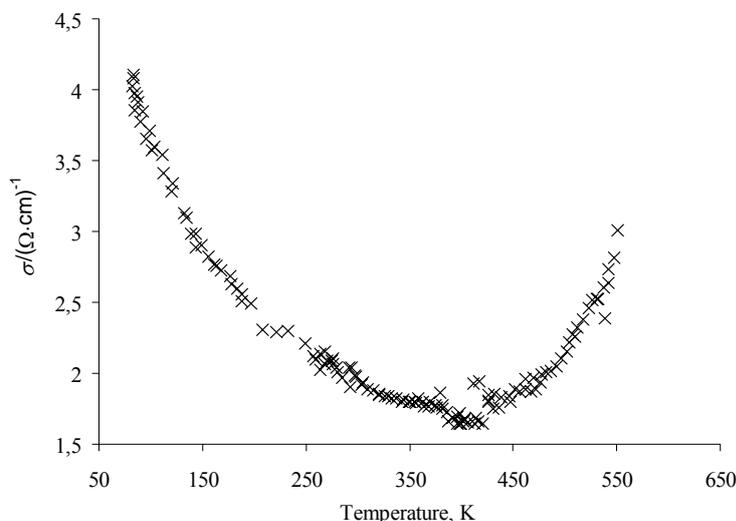


Рисунок 28.3.

Температурная зависимость проводимости $\text{Ag}_x(\text{PbS})_{0,59}\text{TiS}_2$ [47.3]

3.5. *Магнитные свойства соединений дихалькогенидов титана, интеркалированных переходными металлами*

3.5.1. *Общие положения*

Одной из важнейших характеристик интеркалатных соединений, безусловно, является валентное состояние внедрённой примеси, определяющее количество электронов, участвующих в химической связи с соединением-матрицей. Учитывая сильную ковалентную составляющую такой связи, спектральные методы, традиционно используемые для решения этой задачи оказываются неэффективны в данном случае. По-видимому, наиболее прямым и надёжным методом определения валентности здесь может служить величина эффективного магнитного момента примеси. Однако, даже и в этом случае приходится учитывать осложняющие факторы – наличие разного рода магнитных взаимодействий между локализованными моментами, наличие посторонних вкладов, типа Паулиевской восприимчивости и пр. В то же время, к настоящему времени накоплен довольно значительный материал относительно магнитных свойств интеркалатных материалов, позволяющий во многих случаях сделать однозначный вывод относительно зарядового состояния примеси.

Обычно эффективный магнитный момент определяется из температурной зависимости магнитной восприимчивости χ в парамагнитной области. В этой области $\chi(T)$, в большинстве случаев, может быть описана формулой:

$$\chi(T) = C / (T - \Theta) + \chi_d + \chi_p \quad (10.3)$$

где C – постоянная Кюри, Θ - парамагнитная температура Кюри, χ_d и χ_p - вклады, слабо зависящие от температуры и определяемые, соответственно, диамагнетизмом заполненных электронных оболочек и парамагнетизмом свободных носителей заряда (магнетизм Паули).

Паулиевский вклад в магнитную восприимчивость χ_p выражается, в общем случае, [49.3]:

$$\chi_p = \mu_B^2 g(E_F) \left[1 - \frac{\pi^2 k_B^2}{6} \left\{ \left(\frac{g'}{g} \right)^2 - \left(\frac{g''}{g} \right) \right\}_{E=E_F} \cdot T^2 \right] \quad (11.3)$$

где g , g' и g'' – плотность состояний на уровне Ферми и её первая и вторая производные по энергии, соответственно, k_B - постоянная Больцмана а μ_B - магнетон Бора..

Оценка диамагнитного вклада может быть выполнена с помощью стандартного выражения [50.3]:

$$\chi_d = -Z_i \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{N_A a_0^3}{6} \left\langle \left(\frac{r_i}{a_0} \right) \right\rangle^2 = 0,79 * 10^{-6} \sum_i Z_i \left(\frac{r_i}{a_0} \right)^2 \quad (12.3)$$

где Z_i - порядковый номер элемента, a_0 - Борковский радиус, r_i - радиус i – той электронной орбиты, N_A – число Авогадро, c - скорость света.

Эффективный магнитный момент $\mu_{эфф}$ находится по формуле:

$$\mu_{эфф} = \left(\frac{3kC}{N\mu_B^2} \right)^{1/2} \quad (13.3)$$

где N - концентрация магнитных атомов, а k - постоянная Больцмана.

В рамках теории молекулярного поля [5], парамагнитная температура Кюри Θ имеет смысл:

$$\Theta = \frac{2zAs(s+1)}{3k} \quad (14.3)$$

где z – число ближайших соседей магнитного атома, A – обменный интеграл, s – спин магнитного атома. Знак Θ определяет характер магнитного взаимодействия между магнитными

примесями: случаю $\Theta < 0$ соответствует антиферромагнитное, а $\Theta > 0$ – ферромагнитное взаимодействие.

3.5.2. Магнитные свойства M_xTiX_2 , $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$; $X = Se, Te$. Эффективный магнитный момент. Экспериментальные данные и их обсуждение.

Результаты исследования магнитной восприимчивости интеркалатных соединений на основе $TiSe_2$ в парамагнитной области суммированы в Таблице 4.3. Как видно из неё, величина эффективного магнитного момента существенно зависит от содержания интеркаланта. В то же время, наблюдается чёткая зависимость – увеличение плотности состояний на уровне Ферми сопровождается уменьшением $\mu_{эфф}$. Поскольку рост плотности состояний можно связать со степенью гибридизации d – электронов интеркаланта с состояниями решётки- матрицы (предположительно, $Ti3d_{zz}$ – орбиталью), то ясно, что этот же фактор определяет и концентрационную зависимость магнитного момента. Поскольку именно такая гибридизация приводит к сжатию решётки-матрицы в направлении оси c , то степень гибридизации $Ti3d/M3d$ состояний можно связать с величиной такого сжатия. Как видно из Рис. 29.3., концентрационная зависимость $\mu_{эфф}$ как правило параллельна зависимости параметра $c_0(x)$ в области содержания примеси $x \leq 0,25$, а за пределами этой области их ход одинаков для соединений на основе $TiSe_2$ и похож для Co_xTiTe_2 . Очевидно, таким образом, что подавление магнитного момента пропорционально величине искажения решётки при внедрении атома примеси.

Следовательно, экстраполяция концентрационной зависимости $\mu_{эфф}$ на область отсутствия деформации – $x = 0$ даёт его значение не искажённое из-за деформации решётки. Полученные таким образом величины приведены в Таблице 5.3 вместе со стандартными значениями магнитных моментов, наиболее близких к наблюдаемым экспериментально величинам.

Удовлетворительное согласие наблюдаемых величин $\mu_{эфф}$ с теоретическими позволяет отождествить зарядовые состояния примесных атомов с указанными в Таблице 5.3. Этот результат совпадает с полученным в работе [52.3] на основании анализа изоконцентрационных зависимостей величины $\mu_{эфф}$ в зависимости от атомного номера внедрённого металла. Единственным исключением является состояние атома Cr, который авторы [52.3] интерпретировали как Cr^{2+} . Следует отметить, что результат такого же

Таблица 4.3.

Значения эффективного магнитного момента $\mu_{эфф}$, Паулиевского вклада в магнитную восприимчивость χ_p и вычисленной из χ_p величины плотности состояний на уровне Ферми g для интеркалатных соединений $TiSe_2$ и $TiTe_2$ с переходными металлами. Все величины получены из температурных зависимостей магнитной восприимчивости в парамагнитной области.

Материал, содержание интеркаланта x	$\mu_{эфф} / \mu_B$	$\chi_p, cM^3 / c * 10^{-6}$	g на формульную единицу
Fe_xTiSe_2 [51.3]			
0,05	4,9	0,71	1,45
0,10	4,0	0,95	1,93
0,10 [52.3]	3,0		
0,20	4,4	1,57	2,35
0,20 [52.3]	2,65		
0,25	4,2	1,49	2,83
0,33	3,42	1,88	3,84
0,37	3,33	2,58	4,30
0,42	3,33	1,29	2,43
Co_xTiSe_2 [53.3]			
0,10	2,5	0,75	1,77
0,10 [52.3]	1,6		
0,20	2,4	1,15	2,21
0,20 [52.3]	1,8		
0,25	2,17	1,09	2,14
0,33	1,7	1,88	3,53
Cr_xTiSe_2 [54.3]			
0,10	3,4	1,46	2,24
0,10 [52.3]	3,1		
0,20	3,2	1,94	3,75
0,20 [52.3]	2,9		
0,25	3,1	2,53	3,86
0,33	3,5	1,27	2,41
0,50	3,6		
Mn_xTiSe_2 [52.3]			
0,10	3,0		
0,20	1,8		
$TiSe_2$		0,50	1,38
Ni_xTiSe_2			
0,10	0,31	0,613	1,42
0,25	0,17	0,529	1,39
0,33	0,19	0,480	1,35
0,50	0,16	0,694	1,44
Fe_xTiTe_2			
0,10	4,68		
0,20	4,68		
0,25	4,10		

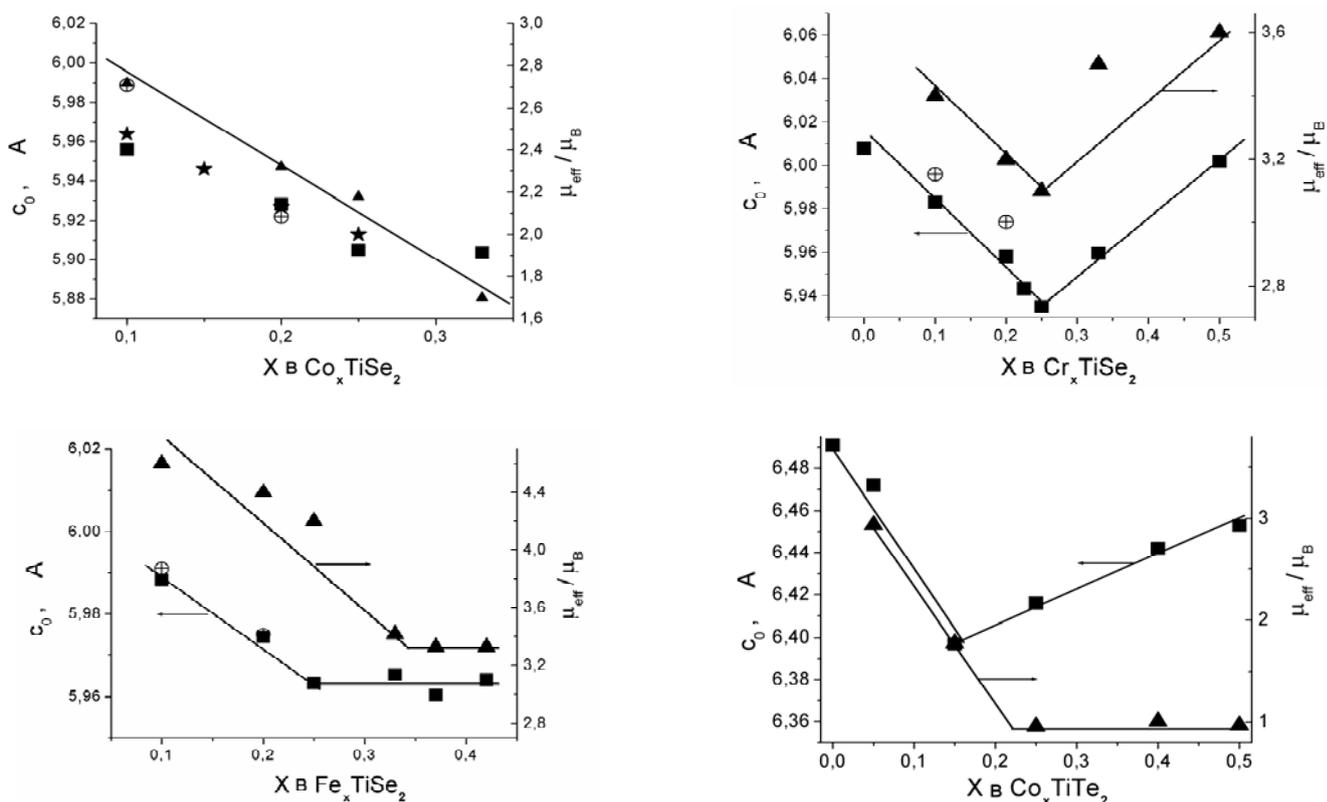


Рисунок. 29.3.

Концентрационные зависимости параметра c и эффективного магнитного момента $\mu_{эфф}$ в расчёте на атом примеси (треугольники), выраженного в магнетонах Бора. Сплошные символы – результаты работ [54.3, 55.3], полые – [52.3], звездочки (для Co_xTiSe_2) – [53.3]. Хорошо видно, что концентрационные зависимости $c(x)$ и $\mu_{эфф}(x)$ параллельны для всех систем на основе TiSe_2 и показывают близкую зависимость для Co_xTiTe_2 [56.3].

Таблица 5.3.

Величины эффективных магнитных моментов $\mu_{эфф}$ атомов примеси, интеркалированных в TiSe_2 и TiTe_2 вместе с теоретическими значениями спинового магнитного момента $\mu_{спин}$ [56.3]

Соединение	$\mu_{эфф}$	Зарядовое состояние	$\mu_{спин} = g\sqrt{S(S+1)}$
Fe_xTiSe_2	5,11	Fe^{2+}	4,90
Co_xTiSe_2	3,18	Co^{2+}	3,87
Cr_xTiSe_2	3,6	Cr^{3+}	3,87
Co_xTiTe_2	3,52	Co^{2+}	3,87

анализа для соединений на основе TiS_2 также привёл авторов [2.3] к зарядовым состояниям внедрённых атомов Co^{2+} , Fe^{2+} и Cr^{3+} .

Как представляется, подавление магнитных моментов атомов, пропорциональное величине деформации решётки, может быть объяснено в рамках примесной модели Андерсона для магнитных ионов с незаполненной d(f)-оболочкой [57.3]. Согласно этой модели, магнитный

момент атома определяется разностью заполнения спиново поляризованных $d(f)$ – орбиталей. Гибридизация этих орбиталей с окружением приводит к их уширению, перекрытию и, следовательно, уменьшению различия в заполнении. Это, в свою очередь, обеспечивает уменьшение магнитного момента. Таким образом, главную роль в подавлении магнитного момента играет концентрационная (а также температурная и пр.) зависимость ширины d – зон примеси. Ясно, однако, что гибридизация является только одним из механизмов зонного уширения. Другой причиной этого может служить растущее перекрытие орбиталей вследствие сближения атомов примеси по мере увеличения их концентрации. В этом случае концентрационная зависимость $\mu_{эфф}$ должна иметь аномалии, в точках, отвечающих порогам протекания по соответствующему параметру. В качестве такого параметра кажется разумным рассмотреть, по крайней мере, три величины: (1) протекание, как результат перекрытия полей искажения решётки вблизи каждого внедрённого атома. (2) протекание, как результат перекрытия орбиталей атомов примеси. (3) протекание, как результат перекрытия орбиталей атомов титана, координированных примесью (перекрытия орбиталей центров $Ti - M - Ti$). Идентификация природы протекания с точками аномалий на концентрационной зависимости $\mu_{эфф}$ и c_0 позволяет определить механизм подавления магнитных моментов примеси, интеркалированной в дихалькогениды титана на примере $TiSe_2$. Поскольку атомы примеси располагаются в октаэдрических позициях, образующих треугольную решётку, то концентрация примеси, соответствующая порогу протекания при реализации варианта (2) легко определяется – $x = 0,5$ [38.3] (x – безразмерная концентрация примеси, в расчёте на элементарную ячейку, содержащую только одну октаэдрическую позицию, доступную для заполнения примесью). В случае же реализации вариантов (1) и (3) критическая концентрация примеси составляет $x = 0,25$. Это следует из структурных особенностей обсуждаемых материалов, в которых заполнение каждой октаэдрической позиции делает невозможным попадание примеси в октаэдрические позиции, ближайšie к заполненной вдоль направления нормали к базисной плоскости кристалла, см. Главу 1. Таким образом, каждый атом примеси приводит к формированию центра $Ti - M - Ti$, и, следовательно, появлению двух атомов титана, координированных примесью. Стало быть, при концентрации примеси $x = 0,25$ концентрация атомов титана, координированных примесью, совпадает с порогом протекания в треугольной решётке. Аналогично, поскольку концентрация октаэдрических позиций, оказывающихся недоступными из-за интеркаляции, составляет $2x$ (следует учитывать то обстоятельство, что каждая блокированная позиция принадлежит двум элементарным ячейкам), то концентрация примеси, при которой достигается критическая концентрация $0,5$, также составляет $x = 0,25$. Как видно из Рис. 50.4., рост содержания примеси приводит, в ряде случаев, к уменьшению наклона зависимости $c_0(x)$ или даже к смене его знака.

Представляется, что первое может быть результатом перекрытия полей искажений вокруг внедрённых атомов, являющихся независимыми при малой концентрации примеси. Как будет показано позднее (см. Главу 4), второе есть результат перекрытия орбиталей атомов титана, координированных примесью или прямого перекрытия орбиталей примеси. Очевидно, что только последнее может приводить к уширению примесных d – зон, обеспечивающему подавление магнитного момента.

Максимальную величину деформации демонстрирует система Co_xTiSe_2 . Стало быть, именно для этой системы следует ожидать отсутствия протекания по сценарию (3). Тогда, слабую аномалию c_0 при $x = 0,25$ следует связывать исключительно с перекрытием полей искажений. Действительно, превышение концентрацией примеси критической величины $x = 0,25$ приводит, в случае Co_xTiSe_2 только к уменьшению наклона зависимости $c_0(x)$, но не влияет на форму зависимости $\mu_{\text{эфф}}(x)$. Это может быть объяснено как результат появления взаимодействия между центрами деформации вследствие перекрытия их полей искажений, не приводящее к уширению спиновых подзон. Следовательно, увеличение x свыше $x = 0,25$ приводит к накоплению центров деформации при одновременном уменьшении величины удельной деформации в расчёте на один внедрённый атом. Следовательно, можно ожидать, что по обе стороны от точки $x = 0,25$ внедрение каждого атома кобальта будет приводить к совершенно одинаковой степени локализации носителей заряда.

Это резко контрастирует с поведением $c_0(x)$ системы Cr_xTiSe_2 , обладающей минимальной величиной деформации, следовательно, минимальной степенью локализации носителей заряда и максимальной протяжённостью орбиталей Ti-Cr-Ti. В этой системе повышение содержания хрома сверх $x = 0,25$ приводит к росту $c_0(x)$. Очевидно, что такое различие следует связать с дополнительным вкладом перекрытия орбиталей центров Ti-Cr-Ti. Ясно, что накопление центров деформации не может приводить к её суммарному уменьшению. Это может быть вызвано только сокращением числа центров деформации в области концентрации хрома $x > 0,25$. Рис. 30.3 иллюстрирует физическую причину этого: уширение примесной зоны может приводить к тому, что её потолок окажется расположен выше дна зоны проводимости TiSe_2 , что приведёт к частичному перетеканию электронов в зону проводимости TiSe_2 . Состояния примесной зоны, расположенные между уровнем Ферми и её потолком оказываются при этом пустыми, что соответствует частичному распаду центров локализации.

Несколько большую деформацию решётки при интеркаливании по сравнению с Cr_xTiSe_2 демонстрирует система Fe_xTiSe_2 (0,135 Å) против (0,133 Å) [43.1, 44.1]. Следовательно, можно ожидать, что степень локализации электронов в случае Fe_xTiSe_2 будет чуть больше, чем в случае Cr_xTiSe_2 . Действительно, увеличение содержания примеси сверх $x = 0,25$ приводит только к излому на зависимости $c_0(x)$. Вместе с тем, рост параметра c_0 наблюдается вблизи состава $x = 0,5$,

соответствующего протеканию уже не в подрешётке центров Ti-Fe-Ti, но в подрешётке интеркаланта. Такой эффект можно объяснить аналогично наблюдавшемуся для случая Cr_xTiSe_2 , из-за уширения примесной зоны, но в случае Fe_xTiSe_2 это уширение может быть связано с прямым перекрытием орбиталей атомов железа. То обстоятельство, что рост c_0 начинается при концентрации несколько меньшей 0,5 указывает, по-видимому, что протяжённость орбиталей железа несколько превышает постоянную решётки a_0 . В то же время, следует отметить, что концентрация центров Ti-Fe-Ti при приближении x к 0,5 стремится к 1. Неизвестно ни одной из типов плоских решёток с порогом протекания, соответствующих такой концентрации центров локализации. Таким образом, прямое перекрытие орбиталей атомов железа остаётся единственной возможностью объяснить концентрационную зависимость $c_0(x)$ в случае системы Fe_xTiSe_2 .

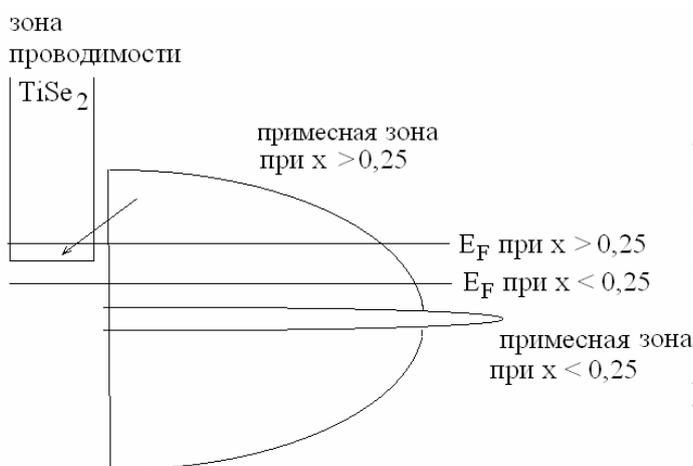


Рисунок 30.3.

Схема сдвига уровня Ферми при уширении примесной зоны из-за перекрытия орбиталей центров локализации [56.3]. Стрелкой показан перенос электронов из полярной зоны в зону проводимости решётки-матрицы из-за увеличения энергии потолка полярной зоны.

Орбитали же центров Ti-Fe-Ti не перекрываются ни при каких условиях. Это позволяет оценить протяжённость таких орбиталей как существенно меньшую, по сравнению с постоянной решётки a_0 .

Хорошей иллюстрацией этого тезиса может служить зависимость отклонения экспериментально определённого $\mu_{эфф}$ от спинового значения момента для свободного иона в зависимости от относительной деформации решётки TiSe_2 , приведённая на Рис. 31.3. Легко видеть, что зависимость является строго линейной в области составов, где центры деформации можно рассматривать как независимые.

С такой интерпретацией хорошо согласуется концентрационная зависимость Паулиевского вклада для обсуждаемых систем, см. Таблицу 4.3. Видно, что увеличение содержания примеси приводит к монотонному росту плотности состояний для системы Co_xTiSe_2 .

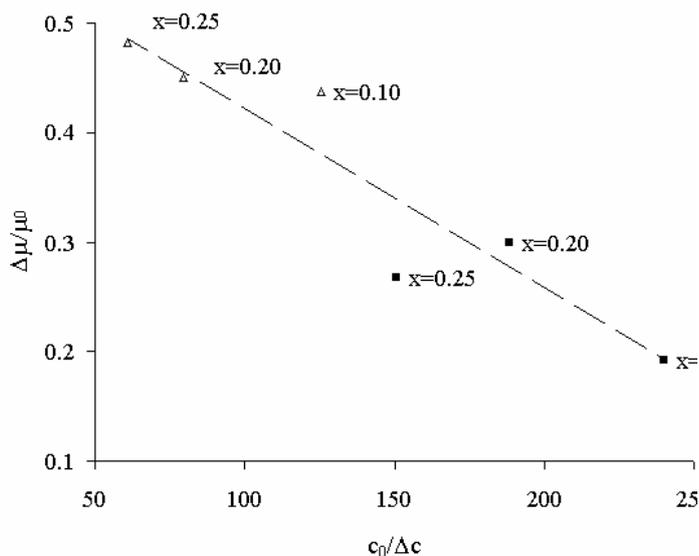


Рисунок 31.3.

Зависимость отклонения экспериментально определённого $\mu_{эфф}$ от спинового значения момента для свободного иона в зависимости от относительной деформации решётки $TiSe_2$, для систем Co_xTiSe_2 и Cr_xTiSe_2 , в области концентрации примеси $x \leq 0,25$ [57.2].

В случае системы Cr_xTiSe_2 она проходит через максимум при $x = 0,25$. А для системы Fe_xTiSe_2 максимум сдвинут к составу $x = 0,5$. Очевидно, что уменьшение плотности состояний на уровне Ферми при росте содержания примеси можно объяснить только увеличением перекрытия орбиталей, приводящему к делокализации состояний на уровне Ферми.

3.5.3. Магнитные упорядочения в интеркалатных соединениях дихалькогенидов титана.

3.5.3.1. Магнитные упорядочения в M_xTiS_2 . Краткие литературные данные

Наиболее исследованы на сегодняшний день интеркалатные соединения на основе TiS_2 . Эти исследования выполнены, в основном, силами японской школы, их результаты суммированы в обзоре [2.3] и сводятся к следующему.

V_xTiS_2 демонстрирует парамагнитное поведение, описываемое формулой (10.3) с парамагнитной температурой Кюри от 5 до 10 К.

Cr_xTiS_2 демонстрирует ферромагнитное поведение при $x \leq 3/4$; $CrTiS_2$ является антиферромагнетиком. Ферромагнитная температура Кюри линейно растёт с увеличением x от 2 до 30 К.

Mn_xTiS_2 парамагнитен. В области малых концентраций марганца, $x \leq 0,1$, магнитный момент связывается с локализованными электронами, дающими слабое ферромагнитное взаимодействие, тогда как при больших x возникает 3d-зона, обеспечивающая идеальный парамагнетизм с $\Theta = 0$.

Co_xTiS_2 демонстрирует слабый ферромагнетизм в области $x = 0,075 \div 1/3$ с температурой Кюри 120 – 140 К. В ферромагнитном состоянии наблюдается петля гистерезиса с коэрцитивной силой $H_c \cong 60$ Э, причём намагниченность не приходит в насыщение, но линейно возрастает с ростом H . Абсолютная величина намагниченности не превосходит 0,25 е.м.у./г или $5,7 \cdot 10^{-3}$ Тл- μ_B , в поле 10 кЭ, что намного меньше величин, наблюдающихся для других интеркалатных соединений. При $x > 1/3$ наблюдается парамагнитное поведение, сопровождающееся резким возрастанием χ_p с последующим постепенным её убыванием. Предположительно, это можно объяснить уширением примесной зоны и размытием спиновых подзон, приводящему к подавлению магнитного момента примеси согласно модели Андерсона.

Ni_xTiS_2 является ферромагнетиком в области $1/2 \leq x \leq 3/4$ с температурой Кюри 10 – 17 К и коэрцитивной силой ~ 200 Э.

Fe_xTiS_2 в области концентраций железа, $x \leq 0,2$, демонстрирует состояние спинового стекла антиферромагнитного типа с температурой замерзания ~ 25 К. В области $x = 0,25 - 0,33$ наблюдается состояние кластерного стекла того же типа, с температурой замерзания возрастающей до 50 К. Дальнейшее увеличение содержания железа приводит к ферромагнитному состоянию с температурой Кюри существенно отличающейся для направления, лежащего в базисной плоскости ($\chi_{\parallel} = 140$ К) и в направлении нормали к ней ($\chi_{\perp} = 90$ К) для $\text{Fe}_{0,5}\text{TiS}_2$. Возрастание концентрации железа приводит к росту температуры Кюри вплоть до примерно 180 К для $x = 0,8$.

Таким образом, не видно общих принципов, которые позволили бы классифицировать интеркалатные соединения с точки зрения магнитного взаимодействия и магнитного порядка в подрешётке внедрённых атомов. В то же время, влияние магнитного упорядочения представляется важным для понимания термодинамики и построения фазовых диаграмм этих материалов. Вероятно, на текущем этапе приходится ограничиваться описанием наблюдаемых фактов.

3.5.3.2. Магнитные упорядочения в $M_x\text{TiX}_2$, $X = \text{Se}, \text{Te}$. Экспериментальные результаты.

Что касается материалов на основе TiSe_2 и TiTe_2 , то возникновение магнитных упорядоченных структур и характер взаимодействия магнитных моментов интеркалированных магнитных атомов в настоящее время относительно подробно исследованы для систем Fe_xTiSe_2 [52.3] и Cr_xTiTe_2 [59.3]. Имеются данные автора относительно Cr_xTiSe_2 [54.3], Ni_xTiSe_2 [60.2], Co_xTiSe_2 [53.3] и Mn_xTiSe_2 [58.3]. Неисследованными в области температур, в которой возможно возникновение таких упорядочений остаются Co_xTiTe_2 и Fe_xTiTe_2 . Кроме того, совершенно неисследованным

остаётся влияние ВТ и НТ состояний материала на его магнитные свойства и характер взаимодействия магнитных моментов. Таким образом, данные о магнитных свойствах интеркалатных материалов далеки от систематичности. Тем не менее, представляется интересным рассмотреть имеющиеся немногочисленные данные, поскольку можно ожидать существенного влияния магнитных фазовых переходов на общий вид фазовых диаграмм интеркалатных соединений с переходными металлами.

3.5.3.2.1. *Магнитные свойства Fe_xTiSe_2 .*

Относительно магнитных свойств этого материала имеются только литературные данные. Наиболее подробно магнитные свойства этой системы были исследованы в работе [51.3]. Было установлено существование двух концентрационных интервалов, отвечающих разному характеру магнитного взаимодействия в подрешётке примеси. В области $0 < x \leq 0,2$ было установлено существование спин-стекольного состояния образца при низких температурах. Это состояние фиксировалось по наличию максимума на зависимости $\chi(T)$, который, в свою очередь зависел от величины внешнего магнитного поля, в котором проводились измерения и от предистории образца – охлаждался ли он в присутствии внешнего поля или без него. Температура максимума зависела от концентрации Fe и демонстрировала линейный рост в диапазоне $x = 0 \div 0,20$. При больших x наблюдалось её скачкообразное увеличение с выходом на новую плавную зависимость. Это обстоятельство позволило авторам [51.3] связать состав, соответствующий этому скачку с достижением порога протекания в подсистеме магнитных моментов атомов Fe и установлению дальнего магнитного порядка.

Следует отметить, что метод приготовления образцов, использованный авторами [51.3], отличался от общепринятого тем, что интеркаляцию железа в предварительно приготовленный $TiSe_2$ осуществляли смешивая компоненты, без прессования порошков. Последнее, традиционно используется для достижения лучшей гомогенности материала. Вероятно, плохой контакт между порошинками железа и $TiSe_2$ привёл к некоторой неоднородности состава образцов, использованных в работе [51.3], что, в свою очередь, обеспечило существенное расхождение порога протекания в подрешётке железа, определённого в этой работе с тем, что получили другие авторы.

При повышении концентрации железа сверх $x = 0,20$ материал переставал демонстрировать зависимость χ от величины внешнего поля и разницы между температурными зависимостями для образцов, охлаждённых в поле и без него. Наблюдалось типичное антиферромагнитное поведение $\chi(T)$ с точкой Нееля, определённой для $Fe_{0,33}TiSe_2$ – 61 К и для

$\text{Fe}_{0,5}\text{TiSe}_2$ ~ 130 К. Образцы с промежуточным содержанием железа демонстрировали наличие обеих точек. Это обстоятельство позволило авторам [51.3] заключить, что между этими составами наблюдается двухфазная область, соответствующая смеси материалов с различным содержанием железа, отвечающим различному их кристаллографическому упорядочению. Плавная зависимость параметров решётки и отсутствие двух наборов дифракционных линий в этой области составов делают это предположение маловероятным. Скорее всего, авторы столкнулись с неоднородностью порошка, приготовленного без специальных процедур, обеспечивающих его гомогенность.

Магнитные свойства $\text{Fe}_{0,5}\text{TiSe}_2$ были исследованы в работе [46.3] в диапазоне температур 140 – 1240 К. Получено три температурных интервала, в пределах которых наблюдается однородное поведение $\chi(T)$: 140 – 270 К; 270 – 700 К и 700 – 1240 К. Эффективный магнитный момент $\mu_{эфф}$ в пределах каждого из интервалов составляет 3,61; 4,35 и 5,26, соответственно. Нижняя из характерных температур – 140 К связывается с точкой Нееля. Что же касается второй – 700 К, то обращает на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, $\mu_{эфф}$ выше этой температуры становится практически равен спиновому моменту свободного иона Fe^{2+} в высокоспиновой конфигурации (см. Таблицу 5.3). Во вторых, эта температура близка к температуре перехода между НТ и ВТ – фазами Fe_xTiSe_2 [51.1]. Как уже указывалось ранее, такой переход связан с делокализацией электронов, внесённых при интеркаляции железа и распадом деформации, их захватывавших. Это делает понятным близость $\mu_{эфф}$, соответствующего высокотемпературному участку зависимости $\chi(T)$ и, следовательно, ВТ – фазе Fe_xTiSe_2 и величине $\mu_{эфф}$, полученной в предположении отсутствия деформации решётки, захватывающей свободные электроны. Таким образом, результаты этой работы хорошо согласуются с предположением о поляронном характере локализации носителей заряда в НТ-фазе Fe_xTiSe_2 . Особенно следует подчеркнуть то обстоятельство, что практически одинаковые величины $\mu_{эфф}$ получены для материалов, находящихся на противоположных краях области растворимости железа в TiSe_2 . Это ясно указывает на локальность взаимодействия электрона с решёткой-матрицей, что как раз и характерно для поляронного способа локализации.

В работе [46.3] была также изучена анизотропия магнитной восприимчивости монокристалла $\text{Fe}_{0,5}\text{TiSe}_2$ в антиферромагнитной НТ-фазе ($T < 80$ К). Было установлено, что магнитные оси совпадают с кристаллографическими и величины $\mu_{эфф}$ в направлениях вдоль и поперек базисной плоскости составляют 4,00 и 3,50 μ_B , соответственно.

3.5.3.2.2.. Магнитные свойства Cr_xTiSe_2 .

Этот материал впервые был синтезирован и исследован автором. Ему посвящена работа [54.3], в которой установлено существование области спинового стекла при концентрации хрома $x < 0,5$. На это указывает различие в температурных зависимостях χ для образцов, охлаждённых в поле и без поля. Для $Cr_{0,5}TiSe_2$ такое различие отсутствует и в умеренных магнитных полях наблюдается характерное антиферромагнитное поведение χ с температурой Нееля 38 К. Однако, увеличение напряжённости внешнего магнитного поля индуцирует магнитный переход в ферромагнитное состояние, о чём свидетельствует петля гистерезиса, наблюдающаяся на полевой зависимости χ , см. Рис. 32.3. Величина критического поля для $Cr_{0,5}TiSe_2$ была определена из зависимости dM/dH и составляет 0,9 Тл. Для объяснения природы наблюдаемого перехода была предложена модель магнитной структуры, согласно которой присутствуют две магнитных подрешётки с антиферромагнитным взаимодействием в пределах слоя атомов Cr и ферромагнитным взаимодействием между этими слоями. Согласно теории молекулярного поля для двухподрешёточного коллениарного антиферромагнетика температура упорядочения T_N , парамагнитная температура Кюри Θ и максимальная величина восприимчивости при $T = T_N$ связаны соотношениями [29.3]:

$$T_N = \frac{1}{2}C(w_1 - w_2) \quad (15.3)$$

$$\Theta = \frac{1}{2}C(w_1 + w_2) \quad (16.3)$$

$$\chi_{\max} = -\frac{1}{w_2} \quad (17.3)$$

где $w_1 > 0$ и $w_2 < 0$ – коэффициенты молекулярного поля, характеризующие внутри– и меж–подрешёточное обменное взаимодействия, соответственно. Величина w_2 может быть оценена с помощью амплитуды критического поля, см. вставку на Рис 32.3., из соотношения:

$$H_{crit} \approx H_{ex} = |w_2|I_S / 2 \quad (18.3)$$

где I_S – намагниченность насыщения. Оценка величины w_1/w_2 с использованием экспериментальных данных и соотношений (15.3) – (18.3) даёт значение 185. Это означает, что величина антиферромагнитного взаимодействия между слоями Cr в $Cr_{0,5}TiSe_2$ значительно меньше, чем ферромагнитное взаимодействие в пределах этих слоёв.

Как видно из Таблицы 6.3, парамагнитная температура Кюри меняет свой знак при переходе через точку $x = 0,33$. Можно ожидать, что это является результатом конкуренции внутри- и межподрешётчного взаимодействий. Причиной тому может служить усиление обменного взаимодействия в подрешётке хрома, которое, очевидно, усиливается с ростом его концентрации. Тогда мерой его можно считать расстояние между атомами хрома в направлении оси c_0 и в пределах базисной плоскости.

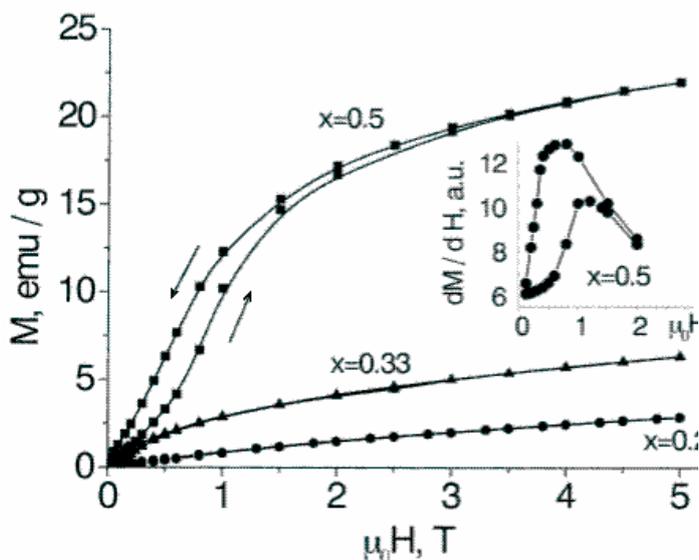


Рисунок 32.3.

Зависимость намагниченности Cr_xTiSe_2 от величины внешнего магнитного поля при $T = 2 \text{ K}$ [54.3]. На вставке полевая зависимость dM/dH для $\text{Cr}_{0,5}\text{TiSe}_2$.

Вычисленное, с использованием данных о концентрационной зависимости параметров решётки, среднее расстояние между атомами хрома в пределах плоскости (внутри подрешётки) и в направлении нормали к ней (между подрешётками), см. последние два столбца Таблицы 6.3, показывает, что именно вблизи состава $x = 0,33$ происходит выравнивание эффективных концентраций хрома внутри- и между подрешётками. При дальнейшем увеличении x расстояние Cr-Cr в направлении нормали к базисной плоскости оказывается больше расстояния в её пределах. Очевидно, что именно это и вызывает смену знака Θ и появление существенного ферромагнитного вклада в χ .

Таблица 6.3.

Зависимость величины парамагнитной температуры Кюри Θ системы Cr_xTiSe_2 от содержания хрома и среднее расстояние между атомами хрома в пределах базисной плоскости $(Cr - Cr)_\parallel$ и в нормальном к ней направлении $(Cr - Cr)_\perp$.

x в Cr_xTiSe_2	Θ , К	$(Cr - Cr)_\parallel$, Å	$(Cr - Cr)_\perp$, Å
0,10	- 6	11,19	6,00
0,20	- 7	7,94	5,99
0,25	- 20	7,12	5,98
0,33	0	6,183	5,99
0,50	+ 68	5,091	6,00

Внешнее давление приводит к уменьшению намагниченности, как это показано на Рис. 33.3. Этот факт исключительно хорошо согласуется со сделанным выше выводом о влиянии деформации решётки на $\mu_{эфф}$: его величина обратно пропорциональна сжатию решётки в направлении оси c . Естественно, что снижение $\mu_{эфф}$ должно приводить к ослаблению магнитного взаимодействия в подрешётке хрома. Это проявляется в снижении температуры Нееля под действием внешнего давления, как показано на Рис. 34.3.

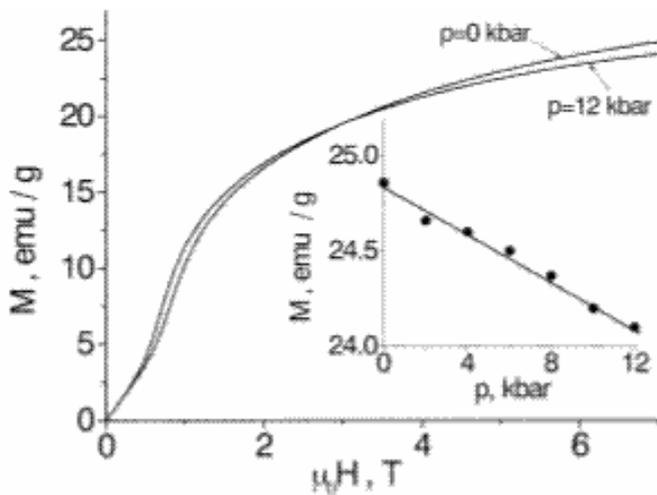


Рисунок 33.3.

Кривая намагниченности M для $\text{Cr}_{0,5}\text{TiSe}_2$ при $T = 2$ К в отсутствии внешнего давления и при $P = 12$ kbar [54.3]. На вставке барическая зависимость намагниченности в поле 7 Тл.

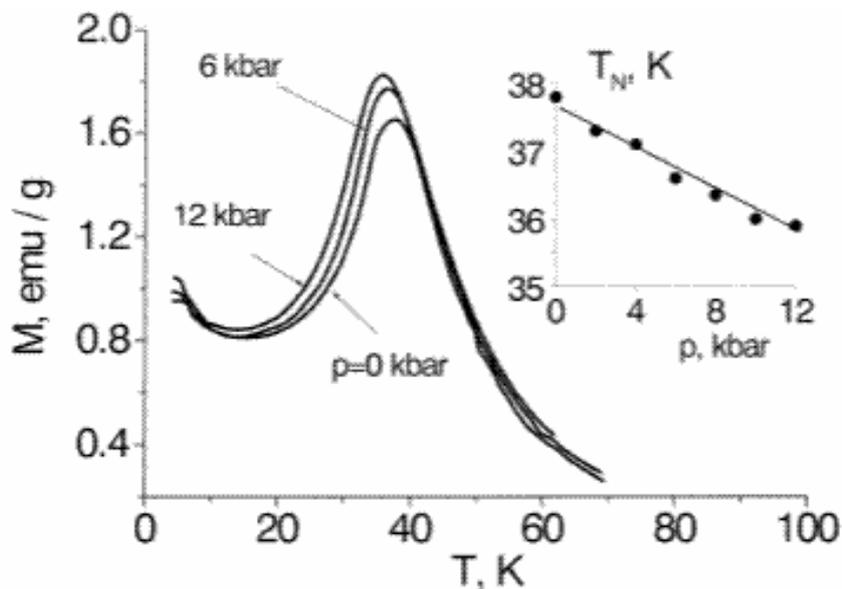


Рисунок 35.3.

Температурная зависимость намагниченности $\text{Cr}_{0,5}\text{TiSe}_2$, измеренная в поле 0,1 Тл при различных давлениях [54.3]. На вставке показана барическая зависимость температуры Нееля $dT_N/dp = - 0.19$ К/ kbar

Вызывает некоторое удивление то обстоятельство, что такое влияние давления наблюдается для материала со столь высокой концентрацией хрома – как показано выше, превышение порога протекания по атомам титана, координированным хромом, при $x = 0,25$

приводит к росту $\mu_{эфф}$ из-за увеличения ширины зоны гибридных Ti3d/Cr3d – состояний. Казалось бы, дальнейшее уменьшение расстояния между атомами хрома должно приводить к тому же эффекту. Как представляется, объяснить это противоречие можно, предположив, что давление приводит к значительно более сильной деформации решётки в направлении оси *c*, по сравнению с деформацией в пределах базисной плоскости, обеспечивающей рост перекрытия орбиталей центров локализации. Тогда степень гибридизации и, следовательно, степень локализации электронов в гибридной зоне с увеличением внешнего давления будут расти более быстрыми темпами, нежели сокращение расстояния между атомами хрома и/или центрами локализации электронов Ti-Cr-Ti. Действительно, как показывает анализ с использованием уравнений (15.3) и (17.3), наблюдаемая зависимость T_N и χ_{max} могут быть приписаны ослаблению межподрешётчного (межслоевого) обменного взаимодействия при приложении внешнего давления. Так, приложение давления 12 kbar приводит к уменьшению как w_1 , так и w_2 . Однако скорость этих процессов разная: если $w_1(0)/w_1(12) = 1,06$, то $w_2(0)/w_2(12) = 1,13$. Очевидно, что межслоевое взаимодействие заметно более чувствительно к внешнему давлению, нежели внутрислоевое.

3.5.3.2.3. Магнитные свойства Co_xTiSe_2

Этот материал впервые синтезирован и изучен автором. В работе, посвящённой магнитным свойствам этой системы [53.3], не наблюдалось каких-либо признаков возникновения магнитного упорядочения в подрешётке внедрённой примеси при $x < 0,5$. Температурные зависимости χ , показанные на Рис. 35.3., демонстрируют простое поведение типа $1/T$ для всех составов этого диапазона.

Вероятно, отсутствие магнитного упорядочения можно объяснить весьма эффективным подавлением магнитного момента кобальта вследствие поляронного типа локализации носителей заряда. Ясно, что это приводит к ослаблению магнитного взаимодействия в подрешётке примеси. То обстоятельство, что отсутствие магнитного упорядочения наблюдается как раз для систем с наибольшей степенью деформации решётки типа сжатия в направлении оси *c* полностью согласуется с приведённой выше моделью подавления магнитного момента примеси при образовании поляронов.

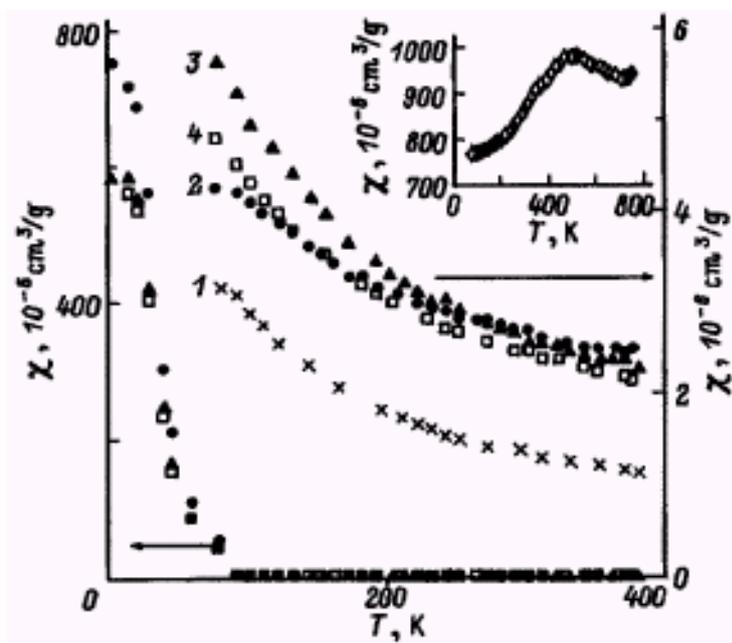


Рисунок 35.3.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ для Co_xTiSe_2 [53.3] со следующим содержанием кобальта: 1 – $x = 0,10$; 2 – $0,20$; 3 – $0,25$; 4 – $0,33$; нижняя зависимость – $x = 0,5$. На вставке показана восприимчивость $\text{Co}_{0,5}\text{TiSe}_2$ в области высоких температур.

Что касается $\text{Co}_{0,5}\text{TiSe}_2$, то в этом материале наблюдается упорядочение примеси в соответствии с тем, что показано на Рис. 23.1 (ii). Стало быть, образуются цепочки атомов кобальта, с расстоянием вдоль оси такой цепочки a_0 и расстоянием между цепочками $a_0\sqrt{3}$. Ситуация становится аналогична той, что наблюдается для системы $\text{Cr}_{0,5}\text{TiSe}_2$, где имеются слабо взаимодействующие структурные фрагменты с сильным взаимодействием внутри них. Также, как и в случае $\text{Cr}_{0,5}\text{TiSe}_2$, $\text{Co}_{0,5}\text{TiSe}_2$ демонстрирует поведение χ , напоминающее антиферромагнетик с точкой Нееля ~ 450 К. Однако, такая интерпретация вызывает серьёзные сомнения и нуждается в дальнейшей экспериментальной проверке.

3.5.3.2.4. Магнитные свойства Ni_xTiSe_2

Для этого материала, впервые синтезированного и изученного автором [60.2], не фиксируется никаких признаков магнитного упорядочения во всей исследованной области концентраций ($x = 0 - 0,5$) и температур ($T = 300 - 77$ К). Эффективный магнитный момент изменяется, в целом, в соответствии с рассмотренной выше моделью подавления $\mu_{эфф}$. Рекордно большая величина деформации сжатия, возникающая при внедрении никеля, приводит к крайне

малым величинам $\mu_{эфф}$ ($\sim 0,1 \mu_B$), так что при содержании примеси $x > 0,2$ уже невозможно наблюдать за его эволюцией. Плотность состояний на уровне Ферми практически совпадает с тем, что наблюдается для исходного $TiSe_2$ и не зависит от содержания никеля. Очевидно, что такое поведение можно объяснить тем, что примесная зона залегает достаточно глубоко под уровнем Ферми и не даёт вклада в Паулиевскую восприимчивость.

3.5.3.2.5. Магнитные свойства Mn_xTiSe_2

Потенциал ионизации иона Mn^{2+} составляет 15,640 эВ. Следовательно, в рассматриваемой последовательности материалы, интеркалированные им, должны стоять между соединениями с железом (напомним, что потенциал ионизации Fe^{2+} составляет 16,188 эВ) и, если рассматривать электрические свойства, соединениями серебра (потенциал ионизации Ag^+ равен 7,5763 эВ). Таким образом, среди всех интеркалатных соединений с переходными металлами, соединения с марганцем должны демонстрировать минимальную энергию примесной зоны. Стало быть, её положение должно быть наиболее близко к уровню Ферми. Действительно, величина Паулиевского вклада, определённого в работе [52.3], (см. Рис. 36.3.) на порядок превосходит аналогичные значения для соединений с другими металлами.

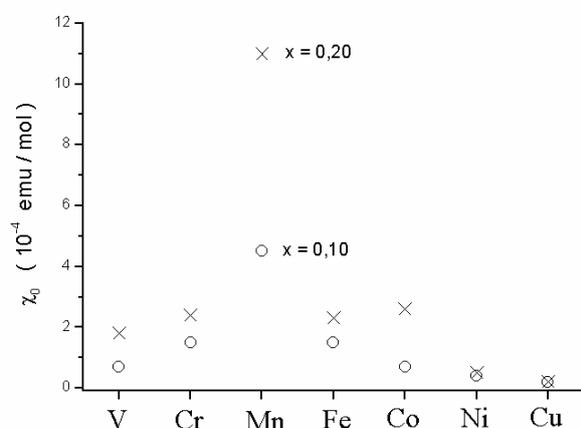


Рисунок 36.3.

Зависимость Паулиевского вклада в магнитную восприимчивость от природы интеркалированного металла, взятая из работы [52.3]. Кружки – содержание интеркаланта 0,10, крестики – 0,20.

Следовательно, степень гибридизации валентных состояний марганца должна быть минимальна по сравнению с тем, что наблюдается в других соединениях с переходными металлами. В частности, это должно сказываться на величине $\mu_{эфф}$. Действительно, как показано автором [58.3], величина $\mu_{эфф}$, определённая из температурной зависимости χ , составляет $\sim 5,5 \mu_B$, что наиболее близко к спиновому моменту свободного иона Mn^{2+} - $5,92 \mu_B$.

Температурные зависимости χ исследовались в работе [58.3]. Установлено, что в температурном интервале 77 – 300 К они подчиняются закону Кюри-Вейсса без каких-либо

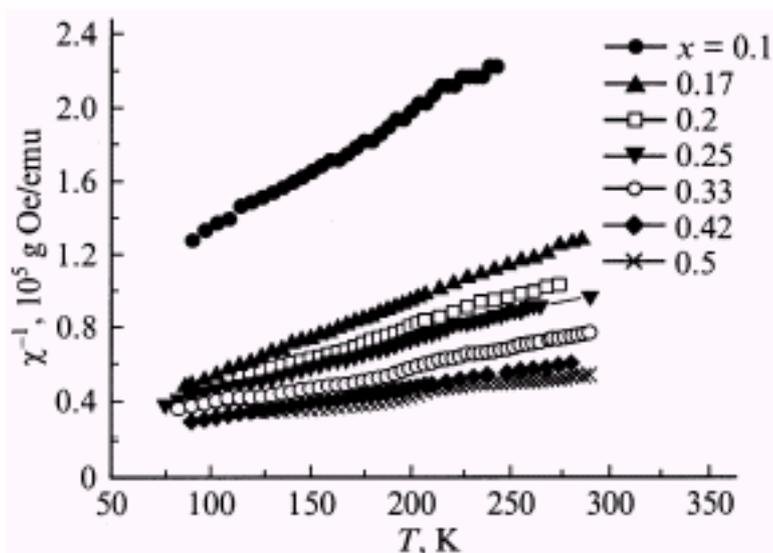


Рисунок 37.3.

Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости Mn_xTiSe_2 при разном содержании марганца [58.3].

признаков магнитного порядка, см. Рис. 37.3. Во всём исследованном концентрационном интервале парамагнитная температура Кюри отрицательна, что указывает на антиферромагнитный характер взаимодействия примеси, однако, интенсивность его, видимо, недостаточна для установления магнитного упорядочения.

3.5.4. Магнитные свойства Mn_xTiSe_2 – материалов. Заключение.

Итак, как видно из приведённых экспериментальных данных, магнитные свойства интеркалатных соединений на основе $TiSe_2$ тесно связаны с потенциалом ионизации интеркалируемой примеси. Увеличение потенциала ионизации интеркаланта приводит к усилению степени локализации электронов, вносимых при интеркалировании, и подавлению магнитного момента примеси. При этом происходит сжатие решётки в направлении нормали к базисной плоскости. Такая ситуация может возникнуть только в том случае, если эти электроны локализуются на искажённых центрах $Ti - M - Ti$, M – интеркалант. Тогда состояния примесной зоны можно интерпретировать как образующиеся в результате гибридизации $3d$ -состояний титана решётки-матрицы и внедряемой примеси, а подавление магнитного момента примеси объяснить в модели Андерсона [57.3]. Поскольку центры $Ti-M-Ti$ действуют одновременно как ловушки для электронов, вносимых при интеркалировании и как центры деформации решётки, то их можно рассматривать как примесные поляроны. Распад искажённых комплексов, наблюдавшийся для $Fe_{0.5}TiSe_2$ [46.3] или их отсутствие, как в случае Mn , обеспечивает практически точное совпадение

наблюдаемой величины $\mu_{эфф}$ со спиновым значением для свободного иона. Следовательно, степень локализация электронов проводимости находится в простой связи с величиной деформации решётки – они примерно пропорциональны друг другу в исследованной области потенциалов ионизации примеси. Таким образом, поляроны, наблюдающиеся в интеркалатных соединениях на основе $TiSe_2$, обладают чётко выраженными магнитными свойствами.

3.5.5. Магнитные свойства интеркалатные соединений переходных металлов на основе $TiTe_2$

Таких соединений к текущему моменту исследовано ещё меньше, чем для случая $TiSe_2$ – всего две системы: Co_xTiTe_2 и Fe_xTiTe_2 . Все данные для них получены автором.

3.5.5.1. Магнитные свойства Co_xTiTe_2

Для этого материала установлено [60.3], отсутствие каких-либо признаков магнитного упорядочения во всём исследованном интервале температур ($T = 77 - 300$ К) и концентраций кобальта ($x = 0 - 0,5$). Зависимости $\chi(T)$ описываются законом Кюри-Вейсса, см. Рис. 38.3, концентрационная зависимость $\mu_{эфф}$ показана на Рис. 29.3.

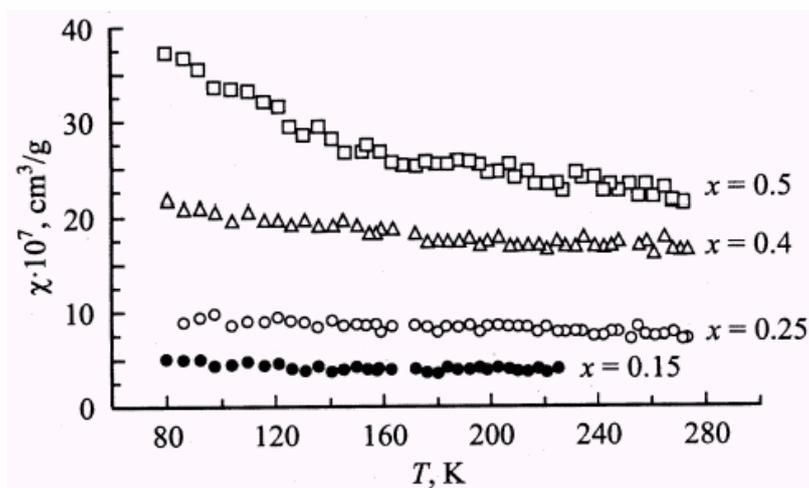


Рисунок 38.3.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ системы Co_xTiTe_2 при различном содержании интеркалированного кобальта [60.3].

3.5.5.2. Магнитные свойства Fe_xTiTe_2

Этот материал также демонстрирует Кюри-Вейссовское парамагнитное поведение в диапазоне температур 77 – 300 К [61.3]. Как видно из Таблицы 4.3, $\mu_{эфф}$ слегка уменьшается с ростом содержания железа и увеличением деформации сжатия. Однако, область растворимости железа в этом материале оказалась аномально малой – не более $x = 0,25$. Превышение этой концентрации приводило к появлению в образцах металлического железа. Железо, хоть и не фиксировалось рентгенографически, вероятно вследствие малого размера включений, давало решающий вклад в магнитную восприимчивость. Отрицательные значения Θ , составляющие –95 К для $x = 0,1$ и $0,2$ и –80 К для $x = 0,25$, указывают на антиферромагнитный характер магнитного взаимодействия в подрешётке железа.

Таким образом, имеющиеся данные по интеркалатам дителлурида титана аналогичны результатам для соединений на основе $TiSe_2$. Это указывает на универсальный характер выводов, полученных для материалов на основе $TiSe_2$.

3.6. Влияние природы интеркалированного металла на характер локализации носителей заряда. Электрические свойства M_xTiSe_2 . Экспериментальные данные и их обсуждение.

Ещё одним следствием модели, приведённой на Рис. 31.3, является влияние заряда примеси (или её потенциала ионизации) на роль примесной зоны в процессах переноса заряда. Увеличение заряда должно приводить к более глубокому залеганию примесной зоны под уровнем Ферми (уменьшению E_d), и, следовательно, к усилению локализации донорных электронов и уменьшению участия этих состояний в переносе заряда. Проверить правильность этого заключения можно, заменяя железо на металлы, ионы которых обладают большим потенциалом ионизации – Ni, Co, Cr. К сожалению, систематические данные по электрическим свойствам таких систем в ВТ и НТ – состояниях до сих пор не получены. Однако, имеющиеся результаты хорошо укладываются в изложенную модель. Ближе всего по потенциалу ионизации к Fe^{2+} стоит кобальт (Co^{2+}). С него и начнём.

3.6.1. Электрические свойства Co_xTiSe_2 .

Итак, следующим по величине потенциала ионизации после иона двухвалентного железа, является ион Co^{2+} ($I = 17,06$ эВ против $16,188$ для Fe^{2+}).

Данные по электрическим свойствам этой системы доступны только для медленно охлаждённых образцов (НТ-состояние) [53.3]. Температурная зависимость проводимости, приведённая на Рис. 39.3, демонстрирует зависимость типичную для случая поляронного состояния носителей заряда [1.4].

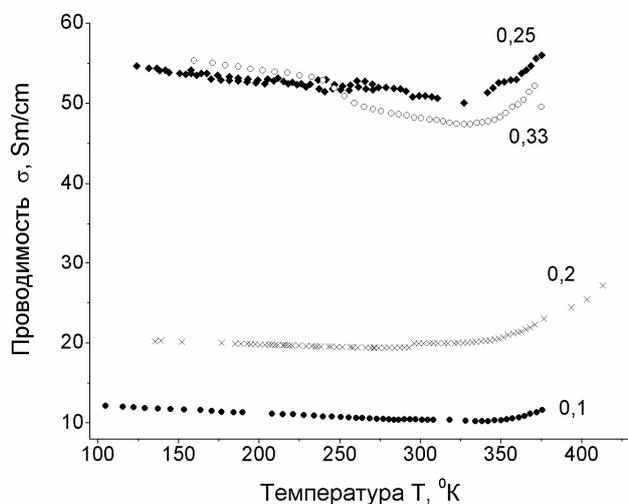


Рисунок 39.3.

Температурная зависимость проводимости медленно охлаждённых образцов Co_xTiSe_2 [53.3]. Содержание кобальта указано с рядом каждой кривой. Видно, что для всех составов наблюдается поведение, аналогичное изображённому на Рис. 3.4. Для температурной зависимости подвижности уединённого полярона.

Линейный рост проводимости с ростом x указывает на то, что носителями заряда являются электроны, внесённые с кобальтом. По-видимому, они-то как раз и имеют форму поляронов. Коэффициент Зеебека имеет положительный знак, аналогично тому, что наблюдалось для Fe_xTiSe_2 , где примесная зона оказывается почти заполненной и перенос заряда с участием этих состояний имеет форму проводимости p-типа. Величина $\mu_{эфф}$, определённая из зависимости $\chi(T)$ на парамагнитном участке, зависит от содержания кобальта и приведена в Таблице 4.3, вместе с величиной Паулиевского вклада и рассчитанной из него плотностью состояний на уровне Ферми. Поскольку $\mu_{эфф}$, полученный экстраполяцией $\mu_{эфф}(x)$ на область $x = 0$, по величине наиболее близок к моменту иона Co^{2+} в высокоспиновом состоянии – 3,87 μ_B , то предполагалось, что именно в таком состоянии и находится интеркалированный кобальт. Поэтому при расчёте эффективной массы носителей заряда, концентрация электронов проводимости приравнивалась удвоенной концентрации атомов кобальта. Сама же эффективная масса рассчитывалась по формуле [29.3] :

$$\chi_p = g^2 \frac{\mu_B^2}{\hbar^2} m^* \sqrt[3]{\frac{3n}{\pi^4}} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\xi_0} \right)^2 \right] \quad (15.3)$$

где g – фактор спектроскопического расщепления принимался равным 1, в силу неметаллической температурной зависимости проводимости.

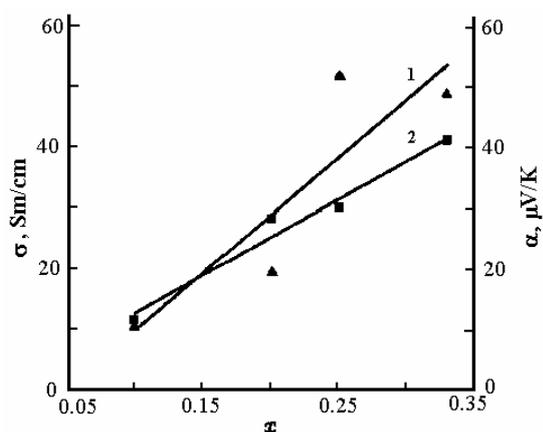


Рисунок 40.3.

Зависимость проводимости (кривая 1) и коэффициента Зеебека (кривая 2) при комнатной температуре от содержания кобальта в Co_xTiSe_2 [53.3].

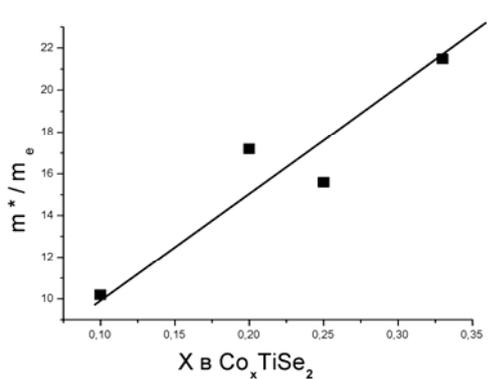


Рисунок 41.3.

Концентрационная зависимость эффективной массы электронов проводимости Co_xTiSe_2 , вычисленная из Паулиевского вклада в магнитную восприимчивость.

Монотонное увеличение эффективной массы с ростом x , см. Рис. 41.3, указывает на то, что внедрение каждого атома кобальта приводит к добавлению локализованных состояний на уровне Ферми. Рост содержания примеси не приводит к изменению степени перекрытия ни примесных орбиталей, ни орбиталей атомов Ti, координированных кобальтом. Этот вывод прекрасно согласуется с данными относительно концентрационной зависимости параметров решётки и величины эффективного магнитного момента, Рис. 29.3, также не показывающих никакого отклонения от линейного хода во всём изученном интервале содержания Co.

Таким образом, большая степень локализации носителей заряда, по сравнению с Fe_xTiSe_2 указывает на более глубокое залегание примесной зоны под уровнем Ферми, в соответствии с предложенной схемой.

3.6.2. Электрические свойства Ni_xTiSe_2 .

В отличие от железа, для которого двухвалентное состояние устанавливается по величине магнитного момента, магнитная восприимчивость Ni_xTiSe_2 крайне мала и практически полностью описывается Паулиевским вкладом, см Рис. 42.3. Поэтому, единственным аргументом в пользу двухвалентного состояния никеля может служить аналогия с Ni_xTiS_2 , где магнитные [2.3], кинетические свойства [35.3, 62.3] и рентгеновские спектры [52.2] (включая ARPES, [55.2, 56.2]) доказывают состояние интеркалированного иона – Ni^{2+} . Для этого иона потенциал ионизации составляет 18,169 эВ [58.2], что слегка больше аналогичной величины для Co^{2+} .

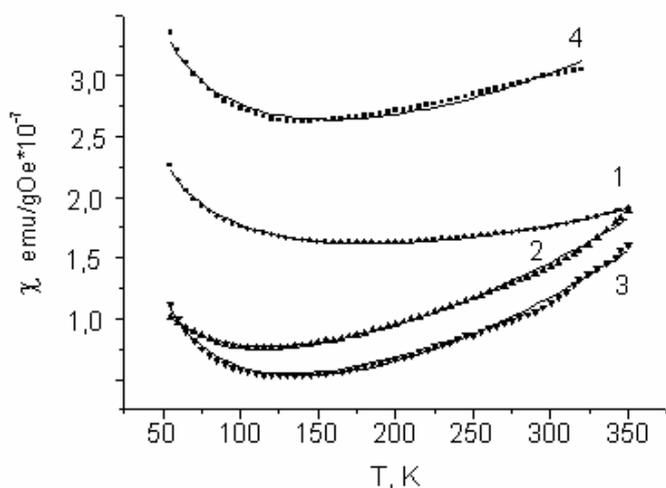


Рисунок 42.3.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости Ni_xTiSe_2 ; 1 – $x = 0,1$; 2 – $x = 0,25$; 3 – $x = 0,33$; 4 – $x = 0,5$ [60.2]. Точки – эксперимент, линия – подгонка по уравнению (11.3).

Данные по электрическим и магнитным свойствам Ni_xTiS_2 доступны только для образцов, закалённых от температуры синтеза – 800^0 С (ВТ-состояние). Проводимость, см. Рис. 43.3, демонстрирует металлическую температурную зависимость и приблизительно равна по величине проводимости $TiSe_2$. Коэффициент Зеебека, см. Рис. 44.3, при нагреве изменяет знак с положительного на отрицательный, аналогично тому, что наблюдается для НТ- Fe_xTiSe_2 , где неглубоко под уровнем Ферми располагается примесная зона, играющая роль резервуара электронов. Рост концентрации никеля приводит к сдвигу точки компенсации в область высоких температур. Если бы перенос электронов между примесной зоной и зонами решётки-матрицы отсутствовал, то примесная зоны не участвовала бы в процессах переноса, поскольку внедрение одного атома никеля сопровождается введением двух электронов – состояний добавляется, столько же сколько и электронов – зона всё время заполнена. p-тип проводимости, свидетельствует о наличии такого переноса электронов. По-видимому, в ВТ- Ni_xTiSe_2 можно ожидать небольшого роста уровня Ферми при интеркаливании. То есть, увеличение концентрации Ni должно сопровождаться ростом концентрации электронов на атомах Ti и, возможно, Se, точно также как и в случае системы Fe_xTiSe_2 . С этим хорошо согласуется уменьшение энергии связи электронов в Ti-2p состояниях Fe_xTiSe_2 при росте содержания примеси, наблюдаемое в рентгеновских фотоэмиссионных спектрах [56.2], подробнее, см. Главу 2.

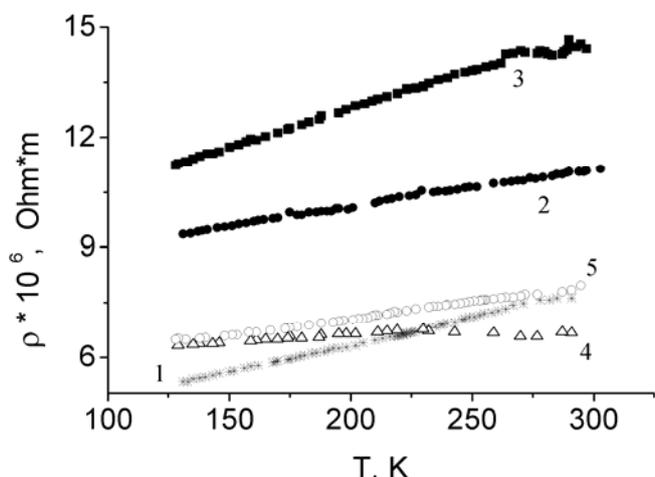


Рисунок 43.3.

Температурные зависимости удельного сопротивления Ni_xTiSe_2 [60.2]; 1 – $x = 0,1$; 2 – $x = 0,2$; 3 – $x = 0,25$; 4 – $x = 0,33$; 5 – $x = 0,5$.

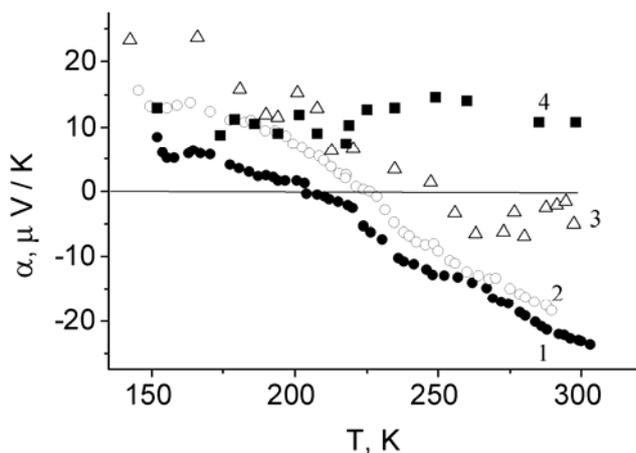


Рисунок 44.3.

Температурные зависимости коэффициента термоэдс при различном содержании никеля в Ni_xTiSe_2 [60.2]; 1 – $x = 0,2$; 2 – $x = 0,25$; 3 – $x = 0,33$; 4 – $x = 0,5$.

Обращает на себя внимание сходство температурных зависимостей коэффициента Зеебека для $HT-Fe_xTiSe_2$ и $BT-Ni_xTiSe_2$. В обоих случаях наблюдается смена знака с отрицательного при низких температурах на положительный, свидетельствующий о смене типа носителя. Носителями р-типа могут выступать дырки недозаполненной примесной зоны. В пользу этого говорит обратный тип зависимости для $TiSe_2$, который является проводником р-типа при низких температурах и n-типа при высоких. То же самое наблюдается и для системы Ag_xTiSe_2 , где серебро не вносит электронов в зону проводимости $TiSe_2$. Таким образом, собственные дырки $TiSe_2$, из р-зоны селена не способны обеспечить наблюдаемую для M_xTiSe_2 , $M = Fe(HT), Ni(BT)$ – соединений зависимость $\alpha(T)$. Очевидно, что нагрев должен приводить к увеличению подвижности дырок, локализованных в примесной зоне. Вероятно, именно этот вклад и приводит к наблюдаемой зависимости $\alpha(T)$. Совпадение типа зависимости $\alpha(T)$ для $HT-Fe_xTiSe_2$ и $BT-Ni_xTiSe_2$ связано, вероятно, с усилением локализации состояний примесной зоны в последнем случае вследствие более глубокого её залегания.

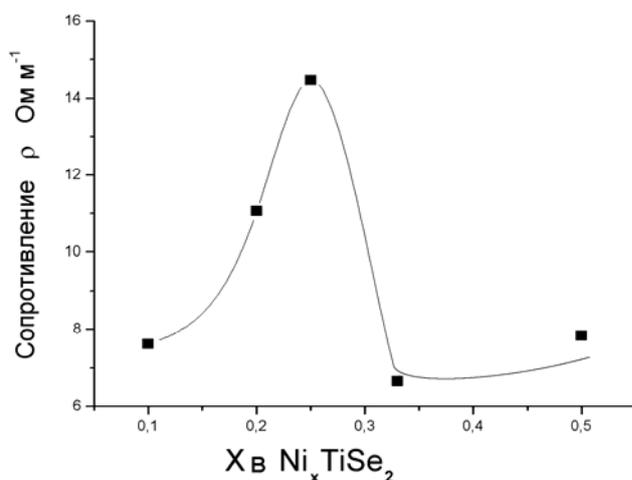


Рисунок 45.3.

Концентрационная зависимость сопротивления Ni_xTiSe_2 при $T = 291$ К (комнатная температура) [60.2]. Линия проведена сплайн-функцией.

В целом, величины и температурные зависимости проводимости $BT-Ni_xTiSe_2$ близки к тому, что наблюдается в $TiSe_2$. На концентрационной зависимости сопротивления, Рис. 45.3, наблюдается максимум вблизи состава $Ni_{0,25}TiSe_2$, соответствующего порогу протекания в подрешётке атомов Ti , координированных никелем. Следует отметить, что внедрение никеля не

приводит к росту проводимости с ростом концентрации интеркаланта. Следовательно, влияние никеля на проводимость сводится не столько к изменению концентрации свободных носителей заряда, сколько к изменению их подвижности. Можно предположить, что при содержании никеля $x < 0,25$ основную роль в проводимости играет подрешётка узлов, не содержащих атома никеля в ближайшем окружении. При $x > 0,25$ эту роль начинает играть подрешётка атомов титана, координированных никелем. Точка же $x = 0,25$ соответствует минимальной связности обеих подрешёток. По-видимому, минимум проводимости можно связать с рассеянием на потенциале примеси, достигающем своего максимума как раз в этой точке.

Особняком в ряду составов Ni_xTiSe_2 стоит соединение $Ni_{0,5}TiSe_2$. В отличие от материалов с меньшим x , оно индицируется в моноклинной сингонии с параметрами $a_0 = 6.161(1)$ Å, $b_0 = 3.567(1)$ Å, $c_0 = 11.836(2)$ Å, $\alpha = 90.29(3)^\circ$ (пространственная группа I 2/m, $Z=4$, фактор расходимости $R_w = 6\%$). Это результат упорядочения $\sqrt{3} a_0 \times a_0 \times 2 c_0$ никеля в Ван-дер-Ваальсовых щелях, Рис. 23.1 (ii). Концентрация никеля $x = 0,5$ соответствует порогу протекания непосредственно в подрешётке примеси. Очевидно, что именно это обстоятельство и может приводить к появлению моноклинных искажений наряду с чисто топологическим упорядочением примеси в Ван-дер-Ваальсовой щели. Изменение симметрии элементарной ячейки приводит к возрастанию магнитной восприимчивости и электропроводности при сохранении р-типа проводимости во всем исследованном температурном интервале. В пользу этого говорит сохранение знака коэффициента Зеебека при достижении содержания никеля $x = 0,5$ и температурная зависимость магнитной восприимчивости, сохраняющая свой почти температурно-независимый вид. Поскольку этот состав отвечает достижению протекания в подрешётке интеркалированной примеси, то можно предположить, что это является результатом участия состояний примесной зоны в процессах переноса. При таких концентрациях примесная зона уже не может рассматриваться как узкая и даёт свой вклад в металлические свойства. Положительный знак коэффициента Зеебека в $Ni_{0,5}TiSe_2$ во всей исследованной температурной области указывает на то, что перенос в примесной зоне осуществляется скорее дырками, нежели электронами, в полном соответствии с приведёнными выше рассуждениями.

Совпадение порогов протекания по атомам титана, координированным никелем с точкой аномалии на концентрационных зависимостях сопротивления и постоянных решетки (см. Рис. 52.4. Главы 4), а точки упорядочения никеля с порогом протекания непосредственно по атомам примеси, указывает на сильное электрон-решёточное взаимодействие носителей заряда. С этим выводом хорошо согласуется сильное подавление магнитного момента никеля. В то же время, характер локализации носителей заряда, очевидно, существенно отличается от наблюдавшегося для соединений диселенида титана, интеркалированного другими переходными металлами. Это

различие, представляется возможным, связать с большим числом Ni3d- орбиталей, участвующих в образовании гибридных состояний, в которых локализованы электроны проводимости.

Таким образом, данные по системе Ni_xTiSe₂ находятся в хорошем согласии с тем, что ожидается для ВТ-состояния, с учётом более глубокого залегания ПЛС под уровнем Ферми, по сравнению с Fe_xTiSe₂ и, соответственно, меньшим её воздействием на процессы переноса заряда.

3.6.3. Электрические свойства Cr_xTiSe₂

Существенное отличие этого материала от других M_xTiSe₂ – соединений является состояние внедрённого иона – Cr³⁺ вместо M²⁺ (M = Fe, Co, Ni). Об этом свидетельствует величина магнитного момента (см. Табл. 4.3), близкая к величине спинового момента иона Cr³⁺. Поскольку ПЛС способна принять 2 электрона в расчёте на центр Ti-M-Ti, а внедрение атома Cr приводит к внесению 3-х электронов, то можно ожидать, что интеркалирование, наряду с увеличением интенсивности ПЛС, будет добавлять по одному свободному электрону на уровень Ферми в расчёте на атом хрома. Действительно, температурные зависимости проводимости для НТ-Cr_xTiSe₂ имеют, за исключением состава Cr_{0,33}TiSe₂, металлический вид и заметно больше по величине того, что наблюдается для НТ-Fe_xTiSe₂ и НТ-Co_xTiSe₂, см. Рис. 46.3 и 47.3.

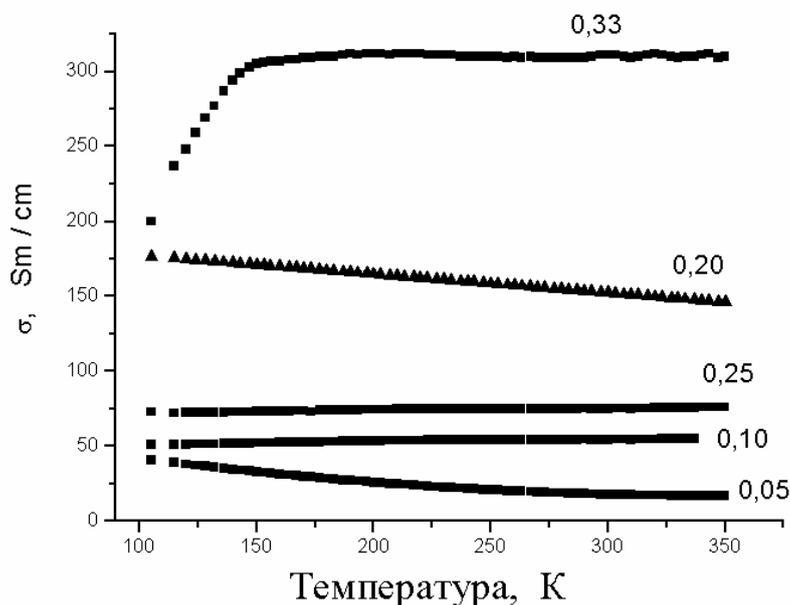
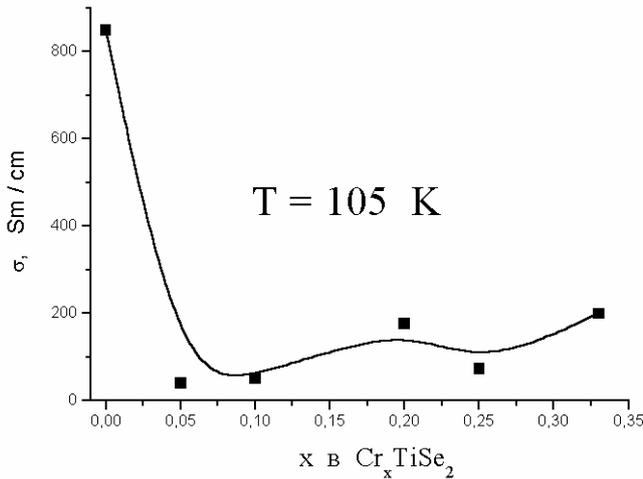


Рисунок 46.3.

Температурные зависимости проводимости Cr_xTiSe₂ с различным содержанием интеркаланта [57.2].

Рисунок 47.3.



Зависимость проводимости Cr_xTiSe_2 от содержания интеркаланта при температуре 105 К [57.2]. Линия проведена сплайн-функциями.

На участке $x = 0,05 - 0,20$ наблюдается линейный рост проводимости с ростом x , что хорошо укладывается в представление о добавлении одного свободного электрона на каждый внедрённый атом хрома. Минимум проводимости, наблюдающийся при $x = 0,05$ схож с тем, что наблюдается для системы Li-TiSe_2 при примерно таких же концентрациях лития [28.3] и также может быть объяснён как результат компенсации высоко подвижных собственных дырок TiSe_2 менее подвижными примесными электронами.

Другой минимум при $x = 0,25$ совпадает с тем, что наблюдается, например, для $\text{VT-Ni}_x\text{TiSe}_2$, где он связывался с максимумом рассеяния вблизи порога протекания в подрешётке Ti-Ni-Ti – центров. Таким образом, наличие двух минимумов на концентрационной зависимости проводимости, характерных для переноса свободных электронов и электронов, локализованных на центрах Ti-Cr-Ti , свидетельствует об одновременном наличии обоих процессов и трёхвалентном состоянии иона хрома. Последнее позволяет ожидать аномалии проводимости при составе $x = 0,33$, соответствующего внесению одного электрона в расчёте на формульную единицу TiSe_2 . Действительно, на температурной зависимости проводимости $\text{Cr}_{0,33}\text{TiSe}_2$ наблюдается активационный участок. Это, по всей видимости, указывает на попадание уровня Ферми в область либо щели плотности состояний либо щели подвижности. В случае справедливости первого предположения следует заключить, что ёмкость зоны проводимости, образованной гибридизацией $\text{Ti}3d_z^2/\text{Cr}3d$ – орбиталей составляет 1 электрон на формульную единицу. Такая ёмкость может быть результатом спиновой поляризации, такой, что электроны с противоположными спинами образуют спиновые подзоны, разделённые энергетическим зазором [57.2]. Ширина зазора ΔE может быть оценена по высокотемпературной границе активационного участка ~ 150 К. Следует отметить, что наблюдаемая щель есть зазор между краями соответствующих спиновых подзон, в отличие от щели, получающейся в зонных расчётах [57.2], где она имеет смысл зазора между серединами спиновых подзон. Стало быть, различие связано с конечной шириной спиновых

подзон, близкой к ширине щели. При более температурах выше 150 К выполняется условие $kT > \Delta E$ и концентрация носителей начинает слабо зависеть от температуры.

Альтернативное объяснение сводится, фактически, к модели Хаббарда, когда заполнение узла решётки одним электроном препятствует на нём второму электрону и кулоновское отталкивание между ними играет роль энергетической щели. Это возможно в случае равноправного положения всех трёх электронов, вносимых с атомом хрома. Однако приведённые выше аргументы свидетельствуют против этого. Таким образом, модель, предусматривающая спиновую поляризацию состояний зоны проводимости, кажется предпочтительной.

Температурные зависимости коэффициента Зеебека, Рис. 48.3, при $x > 0,2$ близки к тем, что должны наблюдаться для случая, когда носителем заряда является только один сорт частиц. Очевидно, что это может быть результатом ещё более глубокого залегания поляронной зоны по сравнению с тем, что наблюдается для остальных материалов, интеркалированных Fe, Co и Ni. Это не удивительно, поскольку потенциал ионизации иона Cr^{+3} составляет 31 эВ.

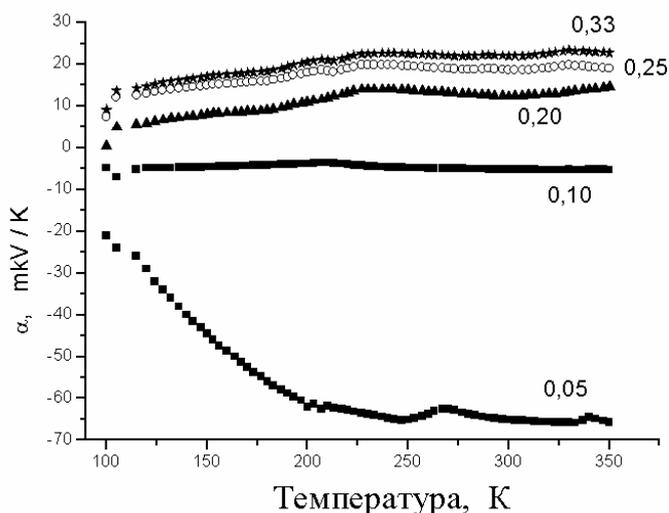


Рисунок 48.3. Температурные зависимости коэффициента Зеебека Cr_xTiSe_2 . Значение x указано рядом с каждой кривой.

Аномалия, наблюдаемая на зависимостях $\alpha(T)$ при $T \sim 100$ К связана, скорее всего, с невозможностью при таких температурах установить достаточно высокий температурный градиент. Это приводит к малости сигнала и делает его сравнимым с посторонним шумом. Во всей остальной области температур вид зависимостей схож (за исключением $x = 0,05$, что вызвано уже обсуждавшейся компенсацией собственных носителей примесными). Наблюдается постепенное небольшое увеличение наклона зависимости $\alpha(T)$ с ростом x . Согласно формуле (3.3), это указывает на понижение уровня Ферми с ростом концентрации хрома вплоть до $x = 0,33$. Вероятно, это также можно считать аргументом в пользу формирования щели (или псевдо-щели) на уровне Ферми при этом составе.

Положительный знак α , указывает на дырочную природу носителей заряда. Как отмечалось ранее, см. Главу 2, внедрение хрома приводит к росту эффективного заряда атомов

титана. Следовательно, хром выступает как эффективный окислитель, понижающий уровень Ферми в материале. Тогда наблюдаемые дырки кажется логичным идентифицировать как собственные дырки валентной зоны TiSe_2 , концентрация которых увеличивается при интеркаляции из-за понижения уровня Ферми. Это объясняет практически металлическую температурную зависимость проводимости, достаточно большую её величину по сравнению, например, с Co_xTiSe_2 и Fe_xTiSe а также наличие аномалии при $x = 0,25$, связанной, по всей видимости, с особенностью рассеяния металлизированных носителей заряда. Последнее подтверждается отсутствием аномалии коэффициента Зеебека при этом составе, что позволяет отвергнуть изменение концентрации носителей заряда в качестве возможной причины резистивной аномалии при $x = 0,25$.

Очевидно, причиной понижения уровня Ферми может быть захват электронов зоны проводимости зоной гибридных состояний, возникающей при внедрении хрома под уровнем Ферми. Концентрационные зависимости проводимости и коэффициента Зеебека недвусмысленно указывают на то, что все электроны, внесённые с хромом, также оказываются захваченными этой зоной. Поскольку ёмкость спиново не поляризованной зоны составляет 2 электрона на атом хрома, то для приёма трёх электронов необходимо наличие под уровнем Ферми двух зон в случае отсутствия спиновой поляризации или трёх в случае, если такие зоны спиново поляризованы. Такое количество зон может возникнуть в случае, если разрыхляющая ветвь гибридной зоны попадает под уровень Ферми наряду со связующей. А это, в свою очередь, может быть результатом более глубокого залегания этой зоны из-за существенно более высокого потенциала ионизации иона Cr^{3+} .

Таким образом, электрические свойства системы Cr_xTiSe_2 указывают на наличие полосы локализованных состояний под уровнем Ферми, а относительное положение этой полосы укладывается в те же закономерности, что и в случае других переходных металлов.

3.6.4. Электрические свойства Mn_xTiSe_2

Исследованию этого материала посвящена одна работа [58.3], в которой выполнено исследование проводимости и термоЭДС Mn_xTiSe_2 в диапазоне концентраций марганца $x = 0 - 0,5$. Установлено, что, как это уже указывалось выше для случая магнитных свойств, внедрение марганца не приводит к локализации носителей заряда. Действительно, температурные зависимости сопротивления имеют характерный металлический вид с линейным возрастанием при росте температуры, Рис. 49.3. Величина проводимости системы Mn_xTiSe_2 оказывается несколько выше, чем в случае материалов с другими переходными металлами и даже слегка превосходит величину проводимости в исходном TiSe_2 . Концентрационная зависимость сопротивления, см.

Рис. 50.3, демонстрирует минимум при $x = 0,2$. Вероятно, это является результатом упорядочения марганца и, связанного с этим, уменьшения рассеяния.

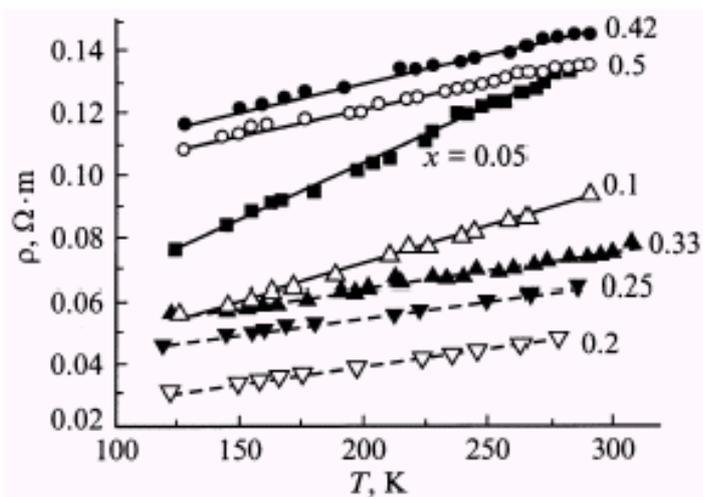


Рисунок 49.3.

Температурные зависимости сопротивления Mn_xTiSe_2 с различным содержанием марганца (указано рядом с каждой кривой) [58.3].

Таким образом, следует ожидать участия в процессах переноса заряда как электронов, внесённых вместе с марганцем, так и состояний примесной зоны. Вероятно именно этим можно объяснить дырочный тип носителей заряда, следующий из положительного знака коэффициента Зеебека, Рис. 51.3.

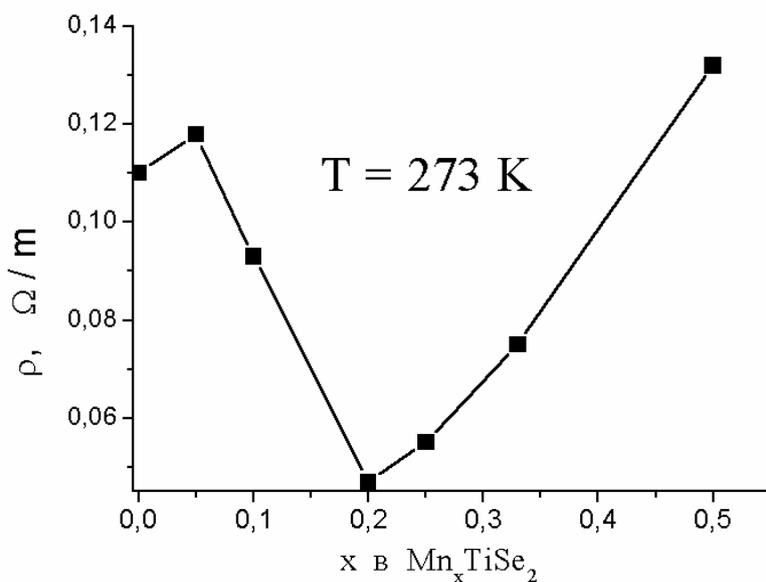


Рисунок 50.3.

Концентрационная зависимость сопротивления Mn_xTiSe_2 при температуре 273 K [58.3].

Как уже указывалось, внедрение марганца приводит к росту параметра c_0 , магнитный момент практически не отличается от спинового значения для свободного иона, а плотность состояний на уровне Ферми оказывается аномально большой по сравнению со случаями интеркаляции других переходных металлов. Всё это позволяет заключить, что сильное экранирование кулоновского потенциала иона Mn^{2+} обеспечивает эффективное его значение меньше критического. Это приводит к тому, что энергия зоны гибридных состояний оказывается

немного выше уровня Ферми, как в случае Ag_xTiS_2 с тем лишь отличием, что разница между серединой примесной зоны и уровнем Ферми E_d практически равно нулю в случае Mn. На это указывает аномально высокая плотность состояний, достигающаяся в последнем случае, см. Рис. 36.3.

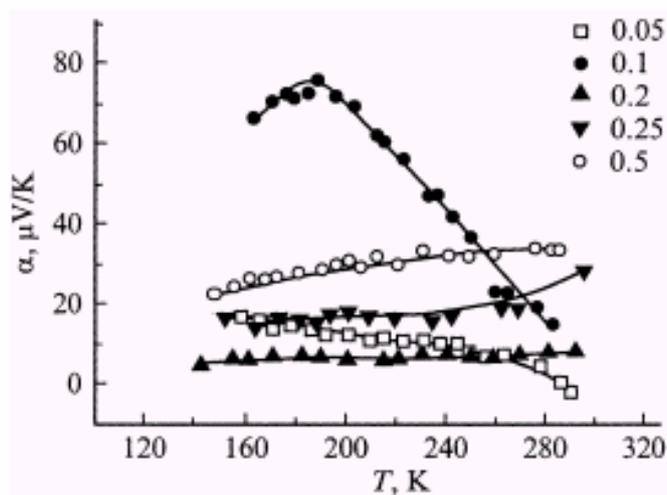


Рисунок 51.3.

Температурные зависимости коэффициента Зеебека системы Mn_xTiSe_2 при различном содержании интеркаланта.

Вид зависимостей $\alpha(T)$ указывает на наличие нескольких типов носителей заряда.

Вероятно, таковыми являются собственные носители и электроны примесной зоны.

Причины, по которым в случае интеркаляции марганца наблюдается столь сильная экранировка кулоновского потенциала иона, остаются к настоящему моменту неясными. Однако, наличие локализованных состояний примесной зоны недвусмысленно следует из аномально высокой плотности состояний на уровне Ферми, наблюдающейся в этом случае. Кажется логичным предположить, что именно экранировка носителями заряда ионизированного Mn^{2+} способна обеспечить столь заметное снижение его эффективного потенциала ионизации.

3.6.5. Электрические свойства интеркалатов на основе TiSe_2 . Заключение.

Итак, внедрение переходных металлов в TiSe_2 во всех исследованных случаях приводит к формированию зоны локализованных состояний. Во всех случаях, кроме Mn эта зона залегает под уровнем Ферми и глубина её залегания оказывается тем больше, чем больше заряд внедрённого иона или, более точно, потенциал его ионизации. О глубине залегания этой зоны можно судить и по величине деформации типа сжатия вдоль оси c . Чем больше сжатие – тем выше глубина залегания. Отличие от ситуации, наблюдавшейся для интеркалатных соединений на основе TiS_2 состоит в том, что деформация сжатия существенно выше в случае TiSe_2 и некоторые металлы, чьё внедрение в TiS_2 не приводило к деформации такого рода, будучи внедрены в TiSe_2 её обеспечивают. Очевидно, что поскольку глубина залегания зоны локализованных состояний связана с величиной деформации решётки, то её можно интерпретировать как поляронную, а носителей заряда в ней, как поляроны. Тогда различие в степени локализации носителей заряда, к

которой приводит внедрение одного и того же металла в TiS_2 и TiSe_2 кажется логичным связать с разной поляризуемостью исходных соединений. Прямым следствием этого должно стать дальнейшее увеличение степени локализации носителей заряда при переходе к соединению с ещё большей поляризуемостью - TiTe_2 . Данных для этих материалов ещё меньше, чем для соединений на основе TiSe_2 , однако, достаточно для проверки этого вывода.

3.7. Электрические свойства интеркалатных соединений на основе дителлурида титана. Экспериментальные результаты.

Все исследования электрических свойств соединений M_xTiTe_2 выполнены автором настоящей работы. Наиболее изученным среди них материалом является Ag_xTiTe_2 . С него и начнём.

3.7.1. Электрические свойства Ag_xTiTe_2

Электрические свойства этого материала изучены для температурного интервала 20-300⁰С [47.1, 63.3]. Фазовая диаграмма, полученная при температуре выше 150⁰С приведена в Гл.1 и подробно обсуждается в Гл.4. Согласно диаграмме, (Рис. 21.1), в этом температурном интервале при концентрации серебра меньшей критической $x = 0,55$, наблюдается двухфазная область, аналогичная той, что наблюдалась для системы Ag_xTiSe_2 . Это обстоятельство наводит на мысль о схожем характере химической связи и электронной структуры этих материалов. Согласно предложенной модели сходство состоит в образовании зоны гибридных состояний $\text{Ag}5s/\text{Ti}3d_{zz}$, залегающей под уровнем Ферми, куда и происходит перенос электронов внедряемого серебра. В то же время, в более поздних работах [64.3, 65.3] было установлено, что при понижении температуры ниже 100⁰С двухфазная область исчезает и материал демонстрирует приблизительно линейную зависимость постоянных решётки от содержания внедрённого серебра. Такое поведение характерно для твёрдого раствора серебра в TiTe_2 , неупорядоченного при $x < 0,65$ и упорядочивающегося в сверхструктуре $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$ при $0,65 < x < 0,75$. К сожалению, данные об электрических свойствах Ag_xTiTe_2 в области неупорядоченного твёрдого раствора отсутствуют. Однако, тот факт, что фазовая диаграмма при нагревании принимает вид, характерный для материалов с ПЛС вблизи уровня Ферми, указывает на роль упругости решётки (суть, её поляризуемости) возрастающей при повышении температуры и способствующей образованию ПЛС. Другим фактом в этом же ряду является существенно БОльшая протяжённость двухфазной области Ag_xTiTe_2 по сравнению с $\text{Ag}_x\text{TiSe}_2 - 0 \div 0,55$ против $0 \div 0,23$. По видимому, это отражает

большую поляризуемость Te по сравнению с Se, что и усиливает тенденцию к локализации носителей заряда.

Проводимость в фазе с минимальным содержанием серебра, устойчивой выше $T = 150^{\circ}\text{C}$, демонстрирует активационную температурную зависимость, что согласуется с представлениями о более высокой степени локализации носителей заряда, связанной с утяжелением атома халькогена. Ни в одном из других материалов семейства Ag_xTiTe_2 $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, не наблюдается столь сильной локализации. Характерной особенностью проводимости фазы $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$ является её независимость от содержания серебра в пределах области гомогенности. Как представляется, этот факт можно объяснить прыжковым характером проводимости. Поскольку ПЛС способна принять 2 электрона в расчёте на узел, а серебро одновалентно, то внедрение каждого атома серебра приводит к образованию полузаполненного узла, способного принять ещё один электрон. Принятию его будет препятствовать кулоновское отталкивание Хаббардовского типа, поскольку полузаполненный узел электрически нейтрален. Если считать узлы невзаимодействующими, то увеличение их числа будет только слабо влиять на величину проводимости, определяющуюся, в основном, количеством электронов, способных перепрыгивать с узла на узел. Энергия же активации прыжка и вовсе должна оставаться неизменной. Ясно, что электронами проводимости могут быть либо электроны, внесённые с серебром, либо собственные электроны TiTe_2 , захваченные ПЛС. Очевидно также, что энергия активации проводимости первых должна быть много выше, чем вторых, так как их движение связано не только с образованием отрицательно заряженного узла, содержащего два электрона, но и положительно заряженного, с которого электрон ушёл. Движению же собственных электронов TiTe_2 будет препятствовать только первый из упомянутых вкладов. Следовательно, вероятностью процесса переноса за счёт примесных электронов можно пренебречь, по крайней мере при умеренных температурах. Действительно, слабая зависимость проводимости от содержания серебра в $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$ наблюдается только в области температур около 300°C , лежащей на верхней кромке температурного интервала, доступного для измерений без быстрой деградации образца вследствие окисления. Концентрация же собственных электронов TiTe_2 зависит от положения уровня Ферми и если эта величина не зависит от содержания примеси, что представляется вполне возможным в случае, когда интеркаляция приводит к генерации локализованных состояний вдвое быстрее их заполнения, как это наблюдается в Ag_xTiSe_2 , то и концентрация собственных электронов TiTe_2 не будет зависеть от содержания серебра в $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$. Отсюда также следует постоянство степени заполнения ПЛС. Действительно, коэффициент Зеебека, определяемый этим параметром, также не зависит от содержания серебра в $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$. Такой подход объясняет то обстоятельство, что структурный переход с упорядочением серебра, наблюдавшийся в работе [64.3], не оказывает никакого влияния

на проводимость и термоЭДС. Поскольку изменяется состояние электронов, не участвующих в процессе переноса заряда, то это и не влияет на транспортные свойства.

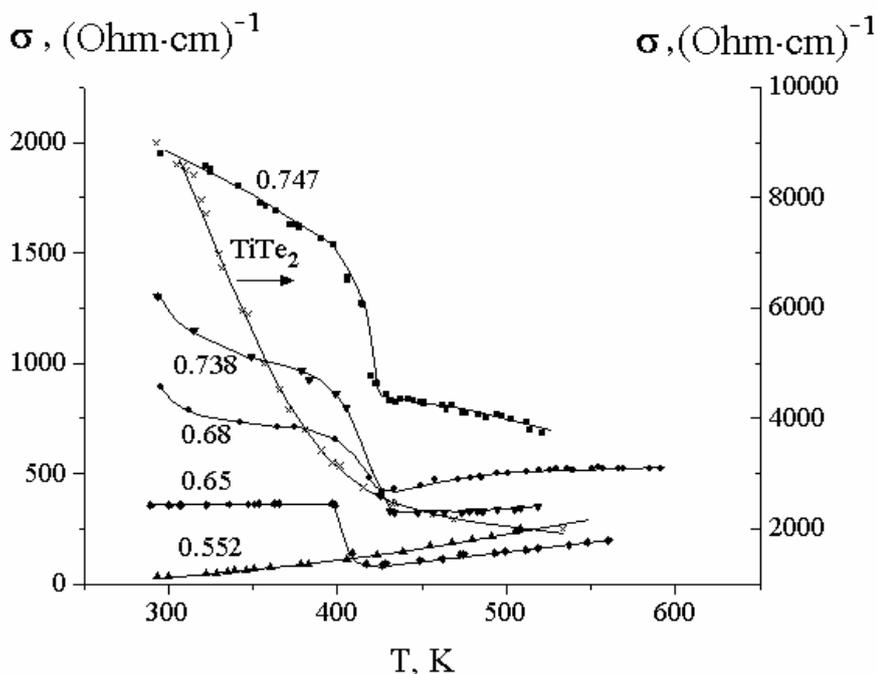
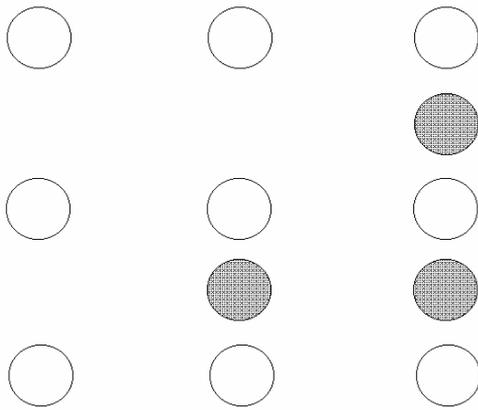


Рисунок 52.3.

Температурные зависимости проводимости однофазных образцов Ag_xTiTe_2 с разным содержанием серебра [63.3]. В пределах области гомогенности фазы $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$ проводимость не зависит от x .

Электрические свойства фазы с большим содержанием серебра демонстрируют резкую аномалию при $T_{\text{п}} = 120 - 150^{\circ}\text{C}$, Рис. 52.3. На температурной зависимости проводимости наблюдается переход от металлической зависимости проводимости при температуре $T < T_{\text{п}}$ к активационной при $T > T_{\text{п}}$. Этот переход сопровождается ступенькообразным уменьшением величины проводимости и значительным структурным искажением решётки в виде сжатия вдоль нормали к плоскости слоёв. Всё это позволяет связать указанный переход с образованием или модификацией центров Ag-Ti-Ag , работающих одновременно как центры деформации решётки и ловушки для свободных электронов. – поляроны. Если так, то данный переход есть не что иное как переход от режима “тяжёлых поляронов” при низкой температуре к режиму “локализованных поляронов” при нагреве (см. Главу 4). Различие этих режимов состоит в степени локализации носителей заряда; получается, что её рост является резким, ступеньчатым переходом в отличие от теоретического рассмотрения, предсказывающего плавное нарастание степени локализации при нагреве. То обстоятельство, что локализация усиливается при нагреве, позволяет связать её с размягчением решётки и принципиально отличает этот переход от традиционных переходов металл-диэлектрик.

Рисунок 53.3.



Схематическое изображение возможных типов взаимной координации титана и интеркалированных атомов. Атомы титана показаны светлыми кружками, атомы интеркаланта – тёмными. Левая колонка соответствует центру типа Ti-V-Ti, V – вакансия; средняя - Ti-M-Ti, M – интеркалированный металл; правая – M-Ti-M.

Рассмотрим свойства VT и NT фаз $Ag_{3/4}TiTe_2$ подробнее.

Судя по активационной зависимости проводимости, в VT-фазе $Ag_{3/4}TiTe_2$ основными носителями заряда являются локализованные поляроны. Следовательно, можно ожидать, что концентрационная зависимость проводимости должна описываться в рамках теории протекания [38.3]. Для определения порога протекания в подрешётке центров локализации следует учитывать то обстоятельство, что в фазе $Ag_{3/4}TiTe_2$ серебро упорядочено в сверхструктуре $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$, в отличие от интеркалатных соединений с переходными металлами, где характерной является сверхструктура $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$. Различие связано с тем, что в случае внедрения переходного металла, наблюдается блокировка заполнения ближайших вдоль оси c октаэдрических позиций Ван-дер-Ваальсовой щели, подробнее см. Главу 1. Такая блокировка приводит к возможности существования только центров типа Ti-V-Ti и Ti-M-Ti, V, M – вакансия и внедрённый атом металла, соответственно. В случае же отсутствия блокировки, возможно формирование трёх типов центров: Ti-V-Ti, Ti-Ag-Ti и Ag-Ti-Ag, см. Рис. 53.3. Вероятность образования каждого из перечисленных типов центров можно легко вычислить в предположении заполнения интеркалантом только окта-позиций и приближении невзаимодействующих центров. Поскольку в этом случае безразмерная концентрация x совпадает с вероятностью найти в данной окта-позиции атом металла, то вероятности образования каждого из типов центров будут:

$$\begin{aligned}
 \text{Ti-V-Ti:} & \quad (1-x) \\
 \text{Ti-M-Ti:} & \quad x(1-x) \\
 \text{M-Ti-M:} & \quad x^2
 \end{aligned}
 \tag{16.3}$$

Легко убедиться, что сумма вероятностей равна 1. Зависимость концентрации каждого вида центров от содержания интеркалированного металла для случая Ag_xTiTe_2 показана на Рис. 54.3. Пользуясь точно определённым порогом протекания для треугольной решётки [38.3] равным 0,5 (задача узлов, взаимодействие только между ближайшими соседями), которую образуют окта-позиции вДВ-щели, можно определить содержание серебра, при котором, хотя бы один из типов

центров образует бесконечный кластер. Это условие выполняется для $x = 0,293$ и $0,707$. В первом случае протекание возникает по центрам Ti-V-Ti и наблюдается при x , меньших указанной величины. Во втором случае протекание достигается по центрам Ag-Ti-Ag для $x > 0,707$.

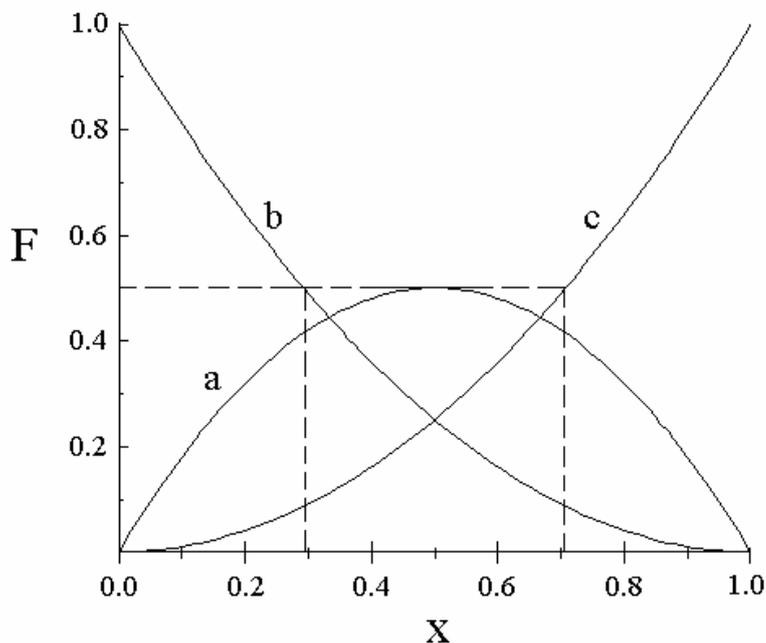


Рисунок 54.3.

Зависимости концентраций центров Ti-Ag-Ti (кривая a), Ti-V-Ti (кривая b) и Ag-Ti-Ag (кривая c) от содержания серебра x в Ag_xTiTe_2

Протекания по центрам Ti-Ag-Ti не наблюдается вовсе, однако, при $x = 0,5$ ситуация оказывается бесконечно близкой от достижения такого протекания. Вероятно, при такой концентрации серебра небольшие флуктуации однородности его распределения могут приводить как возникновению, так и к потере протекания. Следует, однако, отметить, что точки $x = 0,293$ и $0,5$ попадают в двухфазную область на высокотемпературной диаграмме. Это не позволяет изучить влияние протекания в подрешётке центров локализации на электрические свойства и термодинамику данных материалов. При низкой же температуре, когда материал оказывается однофазным при этих составах (см. Гл.4), данные об электрических свойствах до настоящего времени отсутствуют.

С другой стороны, отсутствие аномалии на концентрационной зависимости параметров при $x = 0,5$ и комнатной температуре позволяет предположить, что в НТ-фазе

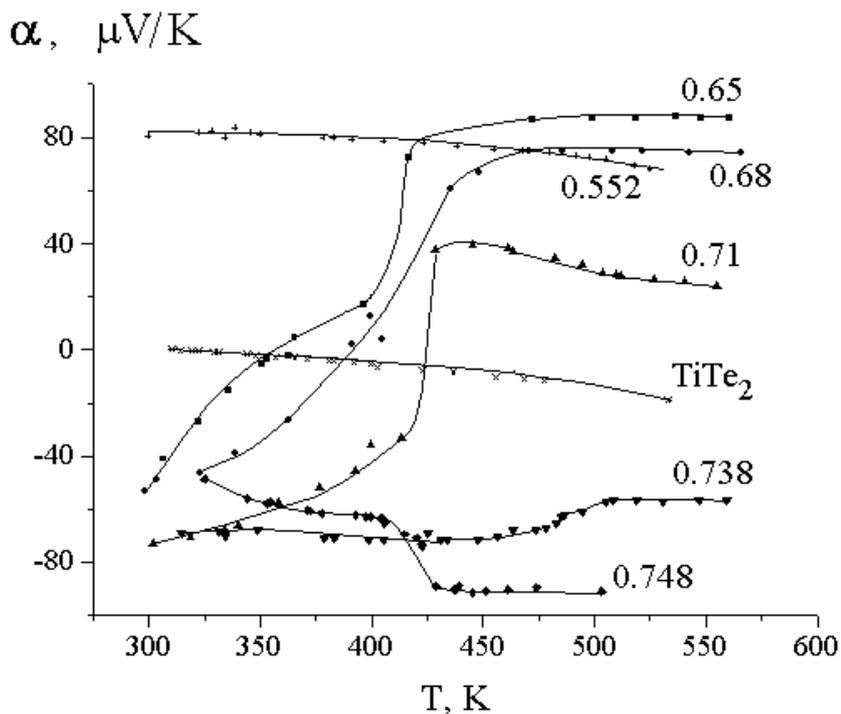


Рисунок 55.3.

Коэффициент Зеебека как функция температуры для однофазных образцов Ag_xTiTe_2 [63.3].

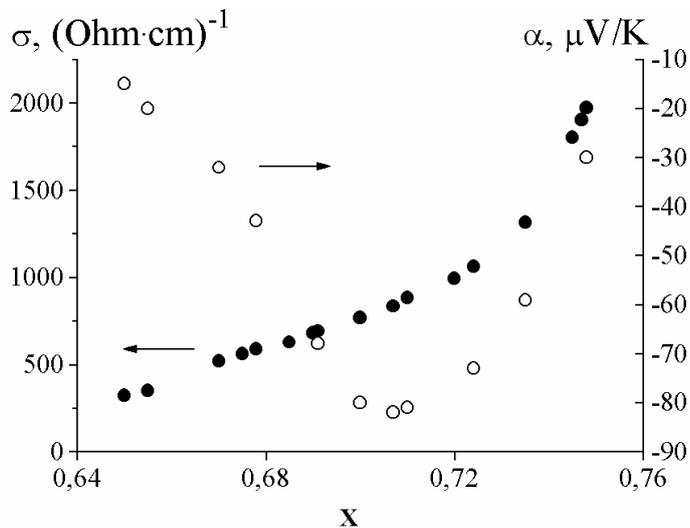


Рисунок 56.3.

Концентрационная зависимость проводимости σ и коэффициента Зеебека α для НТ-фазы $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ [47.1]. Излом на зависимости $\sigma(x)$ и минимум на зависимости $\alpha(x)$ наблюдаются вблизи состава $x = 0,71$, соответствующего порогу протекания в подрешётке центров Ag-Ti-Ag.

достижение протекания по центрам Ti-Ag-Ti не приводит к изменению степени перекрытия гибридных $\text{Ag}5s/\text{Ti}3d_{zz}$ – орбиталей. Вероятно, это связано с меньшей протяжённостью этих орбиталей по сравнению с $\text{Ti}3d_{x^2-y^2,xy}$ – орбиталями в плоскости базисного слоя. Другой причиной отсутствия аномалии может быть малый радиус искажённой области решётки, меньший половины расстояния между ближайшими узлами. Для получения однозначного ответа на этот вопрос необходимо, всё же, исследовать концентрационную зависимость электрических свойств в этой области составов и температур.

Состав с $x = 0,707$ попадает в область однофазности $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$, что позволяет установить применимость подходов теории протекания к этому материалу. Действительно, если для НТ-фазы коэффициент Зеебека остаётся примерно постоянным и отрицательным, свидетельствуя о проводимости n-типа, то для ВТ-фазы наблюдается смена типа проводимости как раз вблизи состава $x = 0,71$ [66.3], близкого к порогу протекания в подрешётке центров Ag-Ti-Ag, см. Рис. 53.3.

Эта смена знака носителя сопровождается сменой характера температурной зависимости проводимости. ВТ-фазы, см. Рис. 52.3. Действительно, при $x > 0,71$ проводимость изменяет свой вид с активационной на металлический. Очевидно, что это можно объяснить возникновением проводимости по зоне состояний центров Ag-Ti-Ag. Любопытно отметить, что и для НТ-фазы состав $x = 0,707$ также является выделенным, см. Рис. 56.3. Концентрационные зависимости термоЭДС и проводимости демонстрируют изменение наклона. При $x > 0,707$ проводимость возрастает несколько быстрее, что также может свидетельствовать об усилении перекрытия орбиталей, обеспечивающих проводимость. Таким образом, можно заключить, что и в НТ-фазе имеет место локализация носителей заряда на центрах типа Ag-Ti-Ag, хотя и не столь сильная как в ВТ-фазе. С этим выводом хорошо согласуется концентрационная зависимость параметра c , см. Рис. 30.4, демонстрирующая в НТ фазе линейное уменьшение с ростом концентрации серебра [64.3]. То обстоятельство, что зависимость параметров линейна во всём интервале растворимости серебра, тогда как и термоЭДС демонстрируют наличие аномалий, указывает на то, что причиной аномалий является перекрытие орбиталей примесных центров, а не изменение в решётке.

3.8.2. Электрические свойства Fe_xTiTe_2

Исследованию электрических свойств этого соединения посвящена единственная работа – [67.3]. Исследован только один состав – $x = 0,1$. результаты приведены на Рис. 57.3. Сравнение величины проводимости $\text{Fe}_{0,1}\text{TiTe}_2$ и TiTe_2 (см. Рис. 51.3) показывает, что внедрение железа приводит к сильному уменьшению величины проводимости. Кроме того, меняется её характер от металлического, для TiTe_2 до активационного. Резкое возрастание проводимости при нагреве свыше 300°C указывает на делокализацию носителей заряда. То обстоятельство, что вблизи этой температуры на ДТА-кривой, независимо от термической предистории образца, наблюдается эндотермический эффект, см. Рис. 58.3., свидетельствует, что делокализация сопровождается фазовым переходом первого рода

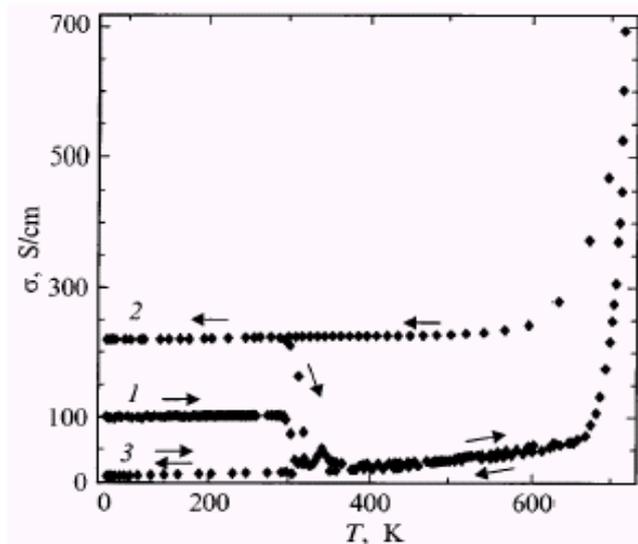


Рисунок 57.3.

Температурная зависимость проводимости $\text{Fe}_{0,1}\text{TiTe}_2$ [67.3] при разных режимах: 1 – образец, закалённый от 350°C ; 2 – быстрое охлаждение от 450°C ; 3 – медленно охлаждённый образец.

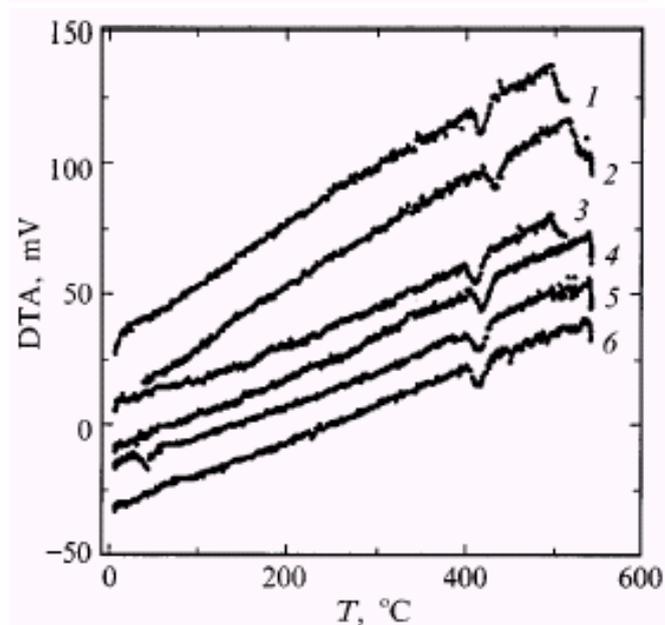


Рисунок 58.3.

Температурные зависимости ДТА-сигнала для $\text{Fe}_{0,1}\text{TiTe}_2$, подвергнутого различным термическим обработкам: 1 – медленное охлаждение; остальное закалки от разных температур: 2 – 600°C ; 3 - 550°C , 4 - 450°C ; 5 - 350°C 6 – выдержка при 350°C в течение недели и закалка стандартным способом [67.3].

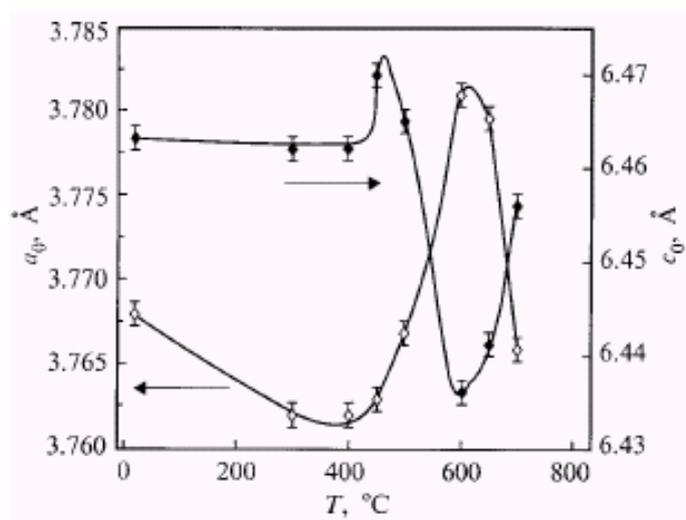
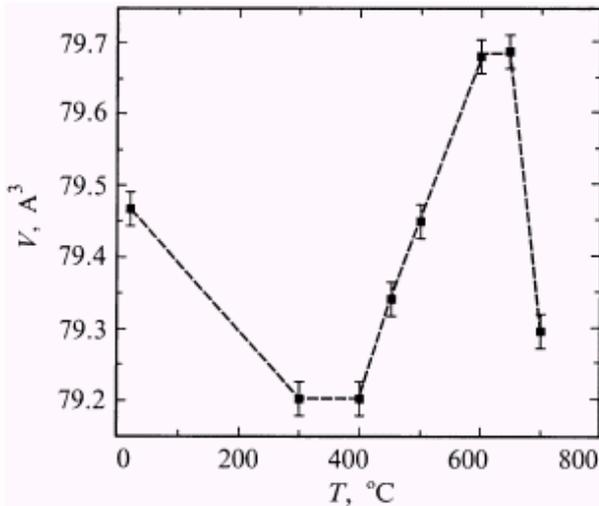


Рисунок 59.3.

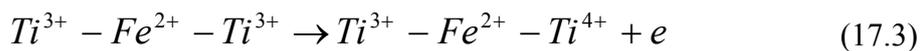
Зависимость параметров решётки $\text{Fe}_{0,1}\text{TiTe}_2$ от температуры закалки образца [67.3].

Рисунок 60.3.

Зависимость объёма элементарной ячейки $\text{Fe}_{0,1}\text{TiTe}_2$ от температуры закалки [67.3]. Измерения выполнены при комнатной температуре.



Это наводит на мысль о том, что переход в делокализованное состояние в случае Fe_xTiTe_2 аналогичен переходу в Fe_xTiSe_2 и связан с изменением состояния центров Ti-Fe-Ti. Действительно, зависимость параметров решётки от температуры закалки указывает на сильные структурные изменения, сопровождающие этот переход. В то же время, в отличие от случая $\text{Fe}_{0,1}\text{TiSe}_2$, даже в закалённом от самой высокой температуры образце $\text{Fe}_{0,1}\text{TiTe}_2$ металлическая проводимость не наблюдается. Этот факт заставляет связывать проводимость как в НТ- так и ВТ- фазах $\text{Fe}_{0,1}\text{TiTe}_2$ с прыжковой проводимостью по центрам локализации. Следует отметить, что возрастание проводимости при нагреве не описывается простой экспоненциальной зависимостью. Поэтому для объяснения наблюдаемой зависимости проводимости было предположено, что нагрев приводит к частичной ионизации центров локализации. Этот процесс можно описать квазихимической реакцией:



где символ e обозначает свободный электрон. Такой процесс означает уменьшение заполнения поляронной зоны и, следовательно, ослабление экранирования потенциала иона Fe^{2+} носителями заряда. Это должно приводить к росту эффективного потенциала ионизации и, стало быть, к более глубокому залеганию зоны локализованных состояний под уровнем Ферми. В пользу этого свидетельствует увеличение сжатия решётки при нагреве, см. Рис. 60.3. С другой стороны, результирующая конфигурация центра (17.3) обладает, очевидно, электрическим моментом. Ясно, что это приводит к росту поляризуемости решётки и может обеспечивать возрастание экранирования потенциала иона Fe^{2+} . Однако, наблюдаемое сжатие решётки свидетельствует о том, что вклад в экранировку носителей заряда более существенен. Более подробно соотношение различных вкладов в экранировку потенциала примесного иона обсуждено в Главе 4.

Ещё одним аргументом в пользу правильности описания состояния центров локализации в $\text{Fe}_{0,1}\text{TiTe}_2$ могут служить наблюдаемые флуктуации электростатических зарядов на базисных

гранях монокристаллов. Будучи помещён на диэлектрическую подложку такой кристалл индуцирует заряд на ней, а затем взаимодействует с ним. Из-за того, что скорость перезарядки подложки определяется её проводимостью и, вообще говоря, не совпадает со средней частотой перезарядки поверхности монокристалла, кристалл большую часть времени отталкивается от поверхности подложки. Это приводит к его хаотическому движению. Это явление получило название «термически индуцированной левитации» [68.3]. Очевидно, что для его существования необходимо наличие электрических моментов, что как раз и может быть обеспечено в схеме ионизации центров локализации (17.3).

Таким образом, электрические свойства $\text{Fe}_{0,1}\text{TiTe}_2$ также описываются в рамках поляронной модели.

3.7.3. Электрические свойства Co_xTiTe_2

Исследованию электрических свойств этого материала посвящено только одна работа – [60.3]. Установлено, что проводимость во всём исследованном интервале концентраций кобальта, показанная на Рис. 61.3, имеет металлический характер – сопротивление возрастает с нагревом. Увеличение содержания кобальта приводит к уменьшению проводимости, что резко контрастирует с результатами для системы Co_xTiSe_2 , см. Рис. 62.3.

Очевидно, что если в Co_xTiSe_2 концентрационная зависимость проводимости указывает на участие в переносе заряда электронов, локализованных на центрах Ti-Co-Ti, то в случае Co_xTiTe_2 эти центры играют роль рассеивающей примеси или даже роль ловушек для собственных электронов проводимости TiTe_2 .

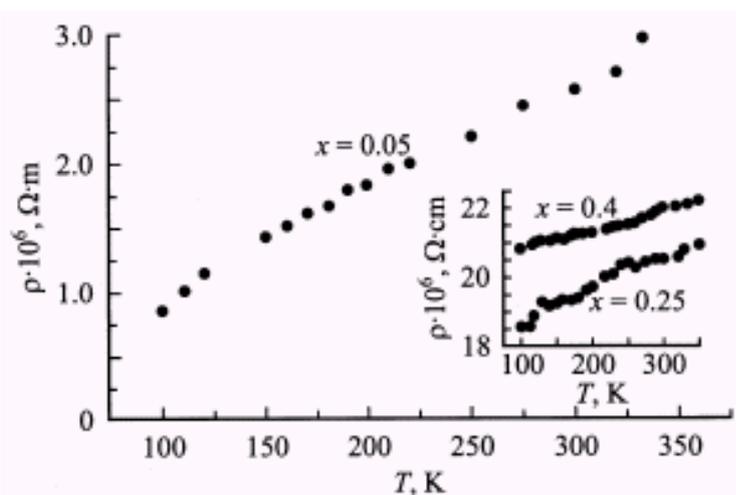


Рисунок 61.3.

Температурные зависимости сопротивления Co_xTiTe_2 при различном содержании кобальта [60.3].

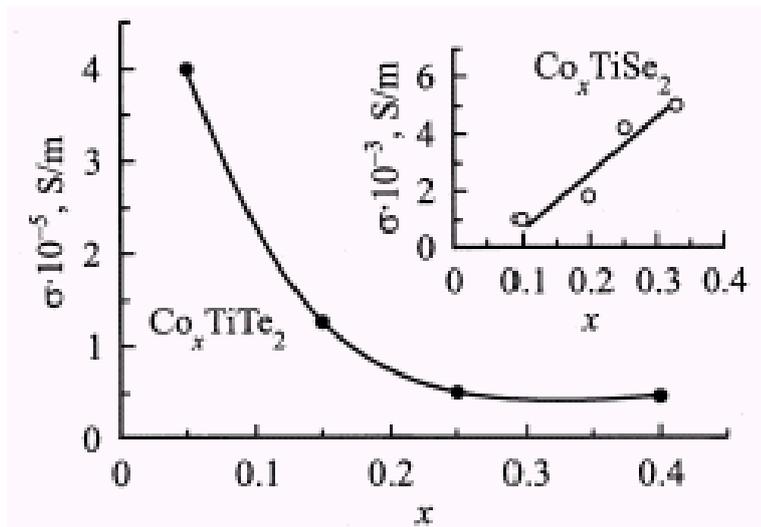


Рисунок 62.3.

Зависимость проводимости Co_xTiTe_2 от содержания кобальта [60.3]. На вставке для сравнения показана аналогичная зависимость для Co_xTiSe_2 .

Последнее предположение хорошо согласуется с коцентрационной зависимостью коэффициента Зеебека, которая в случае как Co_xTiSe_2 , так и в случае Co_xTiTe_2 , повторяют ход коцентрационной зависимости проводимости, см. Рис. 63.3. Согласно [21.2], это свидетельствует о том, что определяющую роль играет изменение подвижности носителей заряда с ростом содержания кобальта. Тогда различную роль центров Ti-Co-Ti можно связать с различной глубиной залегания зоны гибридных состояний Co/Ti.

Как показано выше, глубину залегания примесной зоны можно оценить по степени гибридизации состояний примеси и титана решётки-матрицы. Эта же величина определяет значение эффективного магнитного момента, точнее, его отклонение от спинового момента для свободного иона. Тогда сравнение коцентрационных зависимостей эффективных магнитных моментов для систем Co_xTiSe_2 и Co_xTiTe_2 позволяет сравнить глубину залегания примесной зоны под уровнем Ферми в обоих случаях. Такая зависимость приведена на Рис. 64.3.

Ясно видно, что магнитный момент Co в Co_xTiSe_2 во всём коцентрационном интервале выше, чем в Co_xTiTe_2 и, следовательно, ближе к моменту свободного иона.

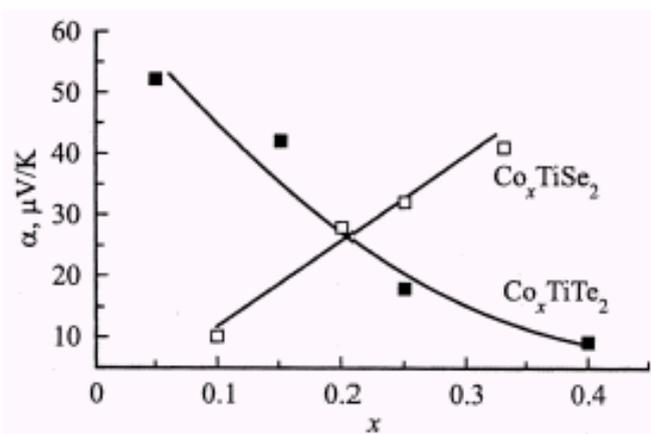


Рисунок 63.3.

Зависимость коэффициента Зеебека от содержания кобальта для систем Co_xTiSe_2 и Co_xTiTe_2 [60.3]. Сравнение с Рис. 60.3. ясно показывает, что ход зависимости $\alpha(x)$ в обоих случаях повторяет вид зависимости $\sigma(x)$.

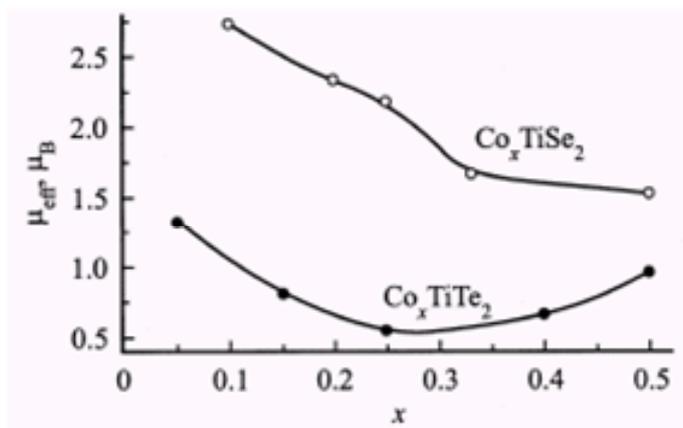


Рисунок 64.3.

Величина эффективного магнитного момента систем Co_xTiSe_2 и Co_xTiTe_2 как функция содержания кобальта [60.3].

Таким образом, приведённые результаты указывают на то, что примесная зона в случае Co_xTiTe_2 залегает глубоко под уровнем Ферми и электроны её заполняющие не участвуют в процессах переноса. Центры же Ti-Co-Ti могут играть роль как рассеивающей заряженной примеси, так и ловушек для собственных носителей заряда $TiTe_2$.

3.7.4. Электрические свойства интеркалатных соединений на основе $TiTe_2$.

Заключение.

Как видно из приведённых результатов, данных по соединениям на основе $TiTe_2$ в общем, недостаточно для систематизации их в рамках собственной группы. Однако, вполне возможно сравнение их с аналогичными данными для систем на основе $TiSe_2$. Это сравнение ясно показывает, что утяжеление халькогена вследствие замены Se на Te приводит к усилению степени локализации носителей заряда. Вероятно, это связано с увеличением общей поляризуемости решётки. Это обстоятельство является ещё одним аргументом в пользу поляронного характера локализации носителей заряда в этих материалах.

3.8. Электрические и магнитные свойства интеркалатов дихалькогенидов титана. Заключение

Результаты, суммированные в настоящем разделе, ясно показывают, что интеркаляция дихалькогенидов титана щелочными металлами приводит к заполнению зоны проводимости исходного материала без существенного влияния на подвижность носителей. На это указывает одинаковый вид температурной зависимости проводимости соединений TiS_2 , наблюдающийся при интеркаляции всех видов доноров. Действительно, интеркаляция таких разных по своим характеристикам объектов, как Li, Ag и Ti (в области малых концентраций) приводит к совершенно одинаковой эволюции температурной зависимости. Такая независимость от природы

донора показывает отсутствие влияния ионного остова интеркаланта на подвижность электронов. Тогда изменение показателя температуры в формуле 1.3. можно связать с изменением степени заполнения зоны проводимости и, обусловленным этим, изменением их подвижности. Это, в свою очередь, позволяет заключить, что степень влияния природы интеркаланта на плотность состояний зоны проводимости, во всех случаях такого рода, пренебрежимо мала. Сказанное полностью укладывается в представления модели жёсткой зоны.

Интеркаляция переходными металлами приводит к локализации носителей заряда, потере проводимостью металлического характера и уменьшения её по величине. Всё это сопровождается ростом Паулиевского вклада в магнитную восприимчивость, указывающего на возрастание плотности состояний на уровне Ферми. Это свидетельствует о том, что локализация не связана с образованием щели на уровне Ферми, но потерей подвижности носителей заряда. Анализ концентрационной зависимости проводимости в рамках теории протекания позволяет определить природу ловушек, на которых локализованы электроны проводимости. Это центры Ti-M-Ti, M – интеркалированный металл. То обстоятельство, что валентные состояния интеркалированного металла вносят вклад в локализованные состояния ловушек свободных электронов, следует из ясной корреляции величины магнитного момента интеркалированных атомов и степени деформации решётки, связанной со степенью локализации носителей заряда.

Локализация электронов проводимости сопровождается деформацией решётки типа сжатия вдоль оси c , причем относительная величина деформации тем больше, чем сильнее уменьшение проводимости. Увеличение поляризуемости решётки облегчает локализацию. Так, если в случае интеркаляции TiS_2 серебром и железом отклонения от поведения материала, описываемого моделью жёсткой зоны, незначительны, то замена TiS_2 на $TiSe_2$ обеспечивает заметную локализацию носителей, которая уже никак не может быть описана в столь простой модели. Дальнейшее утяжеление халькогена при переходе к $TiTe_2$ обеспечивает дальнейшее усиление эффектов локализации. Это наводит на мысль, что отсутствие локализации в случае TiS_2 есть результат слишком высокой жёсткости решётки, не позволяющей сформироваться искажению, требуемому для захвата электрона проводимости. С другой стороны, увеличение потенциала ионизации при замене Fe на, например, Co также приводит к усилению локализации. Следовательно, условием локализации можно считать наличие у интеркалированного иона потенциала ионизации достаточного для формирования центра локализации, чьей неотъемлемой частью является формирование искажения решётки. Всё это позволяет рассматривать центры локализации как поляроны.

Ясно, что в таких материалах возможны несколько типов проводимости. Во-первых, это прыжковая проводимость по центрам локализации с длиной прыжка, вероятно, зависящей от температуры. Во-вторых, это проводимость путём активации электронов на край подвижности

и/или захват локализованными состояниями электронов валентной зоны с образованием дополнительных дырок. В-третьих, это металлическая проводимость собственных носителей заряда исходного соединения. Неясно, насколько важным оказывается взаимодействие всех этих типов носителей заряда. Всё это делает, вообще говоря, невозможным количественную интерпретацию температурной зависимости проводимости обсуждаемых материалов. Ситуация усугубляется отсутствием данных об электронной структуре большинства интеркалатных материалов, позволяющих определить положение зоны локализованных состояний. С другой стороны, даже наличие такой информации вряд ли способно сильно упростить ситуацию, поскольку можно ожидать довольно сложных взаимоотношений степени локализации и энергии связи электрона с ловушкой. С одной стороны, усиление связи электрона с ловушкой обеспечивает усиление его локализации, однако, увеличение энергии связи приводит к более глубокому залеганию этих состояний под уровнем Ферми и уменьшению их вклада в проводимость. Последнее обеспечивает наблюдаемую делокализацию носителей заряда. Кроме того, более глубокое залегание локализованных состояний обеспечивает опустошение зоны проводимости. Таким образом, выделение различных вкладов в проводимость интеркалатных материалов, включая поляронный вклад, остаётся пока нерешённой задачей.

Она может быть решена только в предельных случаях, таких как случай очень глубокого залегания локализованных состояний под уровнем Ферми, случай пренебрежимо малой концентрации примеси и случай предельно малой энергии связи электрона с ловушкой. Первые два случая представляются тривиальными, поскольку сводятся к случаю обычного взаимодействия электронов проводимости с нейтральной примесью. Последний же случай реализуется в соединениях с серебром, обладающим потенциалом ионизации промежуточным между величинами, характерными для щелочных и переходных металлов. Поскольку центр локализации способен принять 2 электрона, а серебро одновалентно, то это приводит к возможности достаточно лёгкого переноса локализованных электронов по примесной зоне, расположенной практически непосредственно на уровне Ферми. Высокая плотность состояний в примесной зоне обеспечивает доминирование переноса по ней над остальными механизмами. Температурная зависимость проводимости, наблюдаемой в таких случаях – это $\text{Ag}_x(\text{PbS})_{0,59}\text{TiS}_2$ и Ag_xTiTe_2 – совпадает с теоретически предсказываемой для поляронов, см. Рис. 1.4 Главы 4 и [4.1, 4.2].

Таким образом, в целом, объяснение электрических и магнитных свойств интеркалатных соединений требует предположения о формировании вблизи уровня Ферми полосы локализованных состояний поляронной природы.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Интеркаляция дихалькогенидов титана переходными металлами вызывает формирование узких зон с высокой плотностью состояний поляронного типа вблизи уровня Ферми. В случае близости этих зон к уровню Ферми, электроны, в них содержащиеся, участвуют в переносе заряда. В случае глубокого залегания этих зон под уровнем Ферми влияние этих состояний сводится к рассеянию собственных носителей заряда TiX_2 , $X = Se, Te$.
2. Локализованные состояния формируются путём захвата электронов, вносимых при интеркалировании ковалентными центрами $Ti-M-Ti$, работающими одновременно, как центры деформации решётки и ловушки для свободных носителей заряда. Эффективность локализации возрастает с ростом заряда примесного иона и поляризуемости решётки.
3. Магнитный момент интеркалированной примеси носит зонный характер и определяется спиновой поляризацией зоны гибридных состояний $M3d/Ti3d$, имеющей поляронную природу.