

ГЛАВА 4

Термодинамика интеркалатных соединений дихалькогенидов титана

4.1. Введение

Как было показано в предыдущих главах, интеркаляция дихалькогенидов титана переходными металлами и серебром приводит к формированию вблизи уровня Ферми узких примесных зон с высокой плотностью состояний. Они непосредственно наблюдаются на ARPES-картинах, а также совершенно недвусмысленно определяют непростое поведение Паулиевского вклада в магнитную восприимчивость. В отличие от хорошо изученных случаев полупроводникового примесного уровня, общая концентрация электронов в таких зонах приближается к концентрации атомов в кристалле. Это обстоятельство делает невозможным правильный расчёт термодинамических функций материала без учёта вклада от электронной подсистемы.

Влияние электронной подсистемы на термодинамику материалов может иметь два основных источника. Во-первых, температурная зависимость уровня Ферми. Такая зависимость возможна в случае если плотность состояний вблизи уровня Ферми сильно зависит от энергии [29.3]. Поскольку применимость концепции Ферми-жидкости требует совпадения фазовых объёмов, приходящихся на электрон над уровнем Ферми и дырку под ним, то большая разница в плотностях состояний над и под уровнем Ферми может быть скомпенсирована только сдвигом уровня Ферми. То, что такой эффект актуален, можно убедиться, наблюдая за Паулиевским вкладом в магнитную восприимчивость Ni_xTiSe_2 . Совершенно отчётливо видно, что этот вклад не является температурно-независимым, как это должно было бы быть в случае постоянства энергии Ферми. Поскольку энергия Ферми имеет смысл химического потенциала электронов и, в простых случаях, является аддитивным членом химического потенциала атомов, то ясно, что её температурная зависимость может оказывать существенное влияние на термодинамику и фазовую диаграмму интеркалатных соединений в целом. То обстоятельство, что температурная зависимость Паулиевского вклада наблюдалась только для Ni_xTiSe_2 , объясняется рекордной малостью Кюри-Вейссовского вклада в этом материале, обусловленного сильным подавлением магнитного момента никеля. В случае других соединений такой эффект также возможен, однако его прямое наблюдение затруднено наличием Кюри-Вейссовского вклада.

Во-вторых, большая плотность состояний на уровне Ферми безусловно должна сказываться на теплоёмкости материала и, следовательно, на его энтропии. При высоких температурах этот вклад забивается обычным фоновым, однако, остаётся вклад этих состояний в общую диэлектрическую проницаемость материала. Ясно, что диэлектрическая проницаемость

влияет на эффективную жёсткость межатомных связей и, следовательно, на характерные частоты фононов. Это, в свою очередь, определяет вибрационный вклад в общую энтропию материала. Ясно, что эффективность экранировки межатомных взаимодействий, должна зависеть от концентрации примеси, так что этот вклад не может быть принят постоянным, в отличие от того, как это принято делать в простых случаях [38.1].

Рассмотренные эффекты связаны исключительно с наличием вблизи уровня Ферми зон с высокой плотностью состояний. Однако, как было показано ранее, эти зоны имеют поляронную природу. Это означает, что термодинамические параметры электронной и решёточной подсистем перестают быть независимыми переменными, а их термодинамические функции нельзя больше аддитивно складывать. Физически это есть результат температурной зависимости ширины поляронных зон и, следовательно, плотности состояний в них. Термодинамика отдельно взятого полярона рассматривалась в работе [2.4]. Очевидно, что в этом случае плотность состояний не зависит от температуры, по крайней мере, в первом приближении. Поэтому результат получился вполне ожидаемый – термодинамические функции поляронов фактически оказались совпадающими с функциями электронов в узких зонах, таких, как, например, наблюдаются в переходных металлах. Ясно, однако, что в случае высокой концентрации поляронов, изменение их степени локализации при изменении температуры может приводить к изменению степени перекрытия их волновых функций и, следовательно, ширины поляронной зоны. Это может привести к исчезновению или, наоборот, появлению рассмотренных выше эффектов. Ясно, что это совершенно меняет обычный подход к вычислению термодинамических функций, когда многие вклады можно принять независимыми от внешних параметров. В этом случае наличие даже большого, но постоянного вклада не мешает нахождению зависимости выбранной термодинамической функции от, например, концентрации или температуры. В случае же высокой концентрации поляронных носителей заряда вышеописанные вклады могут появляться и пропадать при изменении температуры и концентрации примеси.

Во всяком случае, термодинамика такого рода материалов с высокой концентрацией поляронов заслуживает внимательного исследования.

4.2 Термодинамика поляронов. Общие принципы.

Понятие полярона было введено Л.Д.Ландау в 1933 г. на основании примерно следующих рассуждений [1.4, 21.2]. Пусть электрон находится в зоне проводимости ионного кристалла. Тогда он взаимодействует с другими электронами с энергией $e^2/\epsilon_0 r$, где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость неискажённого кристалла, r – расстояние м/у электронами. Однако, может оказаться энергетически выгодной ситуация, когда ионы предпочтут сдвинуться из своих

равновесных положений так, чтобы заэкранировать заряд этого электрона. Тогда электрон будет находиться в потенциальной яме с потенциалом

$$U = e^2/(\epsilon_0 - \epsilon)r_p, \quad (1.4)$$

где ϵ_0 – статическая, а ϵ - высокочастотная диэлектрическая проницаемости, r_p - размер области локализации электрона (поляронный радиус). Условием локализации этого электрона будет

$$U > B/2, \quad (2.4)$$

где B – ширина исходной зоны.

В этом случае вся конструкция (электрон + искажение решётки) будет двигаться активационным путём с проводимостью:

$$\sigma = \omega a^2 \exp\left(-\frac{E_p}{2k_B T}\right) \quad (3.4)$$

где a - длина прыжка, ω - частота колебаний атомов (как показано в [2.4], она одинакова для атомов исходного и искажённого комплексов). Для ионного кристалла E_p совпадает с U ; для ковалентного же кристалла энергия электрона понижается на величину:

$$U_{cov} = x\omega\sqrt{2ME_p} \quad (4.4)$$

где x - деформация молекулы, M - масса комплекса, E_p - общее понижение энергии всего комплекса. Общее же изменение энергии при локализации электрона таким способом будет составлять [3.4]:

$$E = \frac{\hbar^2}{2mr_p^2} - x\omega\sqrt{2ME_p} + \frac{M\omega^2 x^2}{2} \left(\frac{r_p}{a}\right)^3 \quad (5.4)$$

первое слагаемое есть энергия делокализованного электрона, второе - выигрыш в энергии за счёт локализации и третье - изменение энергии системы из-за внесения доп. деформации. Оптимизируя относительно деформации, получаем:

$$x_0 = \sqrt{\frac{2E_p}{M\omega^2}} \left(\frac{a}{r_p}\right)^3$$

Минимум энергии такого комплекса будет:

$$E(x_0, r_p) = \frac{\hbar^2}{2mr_p^2} - E_p \left(\frac{a}{r_p}\right)^3 \quad (6.4)$$

Локализация электрона в форме полярона выгодна в том случае, если второй член в (6) неотрицателен. Это эквивалентно условию равенства работы по деформации решётки и выигрыша в энергии электрона из-за его локализации. Обозначая [21.2]:

$$A = \omega \sqrt{2ME_p} \quad \text{и} \quad B = \frac{M\omega^2}{2} \left(\frac{r_p}{a} \right)^3$$

получаем условие устойчивости полярона:

$$Ax_0^2 = \frac{1}{2} Bx_0 \quad (7.4)$$

Простой моделью системы с такого рода локализованными электронами может служить модель, предложенная Холстейном [21.2, 2.4]: линейная цепочка двухатомных молекул.



Рисунок 1.4

Модель Холстейна: цепочка, состоящая из двухатомных молекул захватывает электрон, что вызывает искажение молекулы. При перемещении электрона искажение перемещается вместе с ним. Искажение возникает из-за образования дополнительной ковалентной связи, а не из-за кулоновского взаимодействия. Поэтому такой полярон носит название «акустического».

Наличие электрона приводит к деформации молекулы. Таким образом, при своём движении электрон увлекает за собой и деформацию. В трёхмерном случае молекулярная деформация может захватить электрон только в том случае, если величина деформации x превосходит критическую величину x_0 . Для этих условий (7.4) следует переписать в виде:

$$Ax^2 - B(x - x_0) \quad (8.4)$$

Условием самозахвата будет:

$$Bx_0 - \frac{B^2}{2A} < 0 \quad (9.4)$$

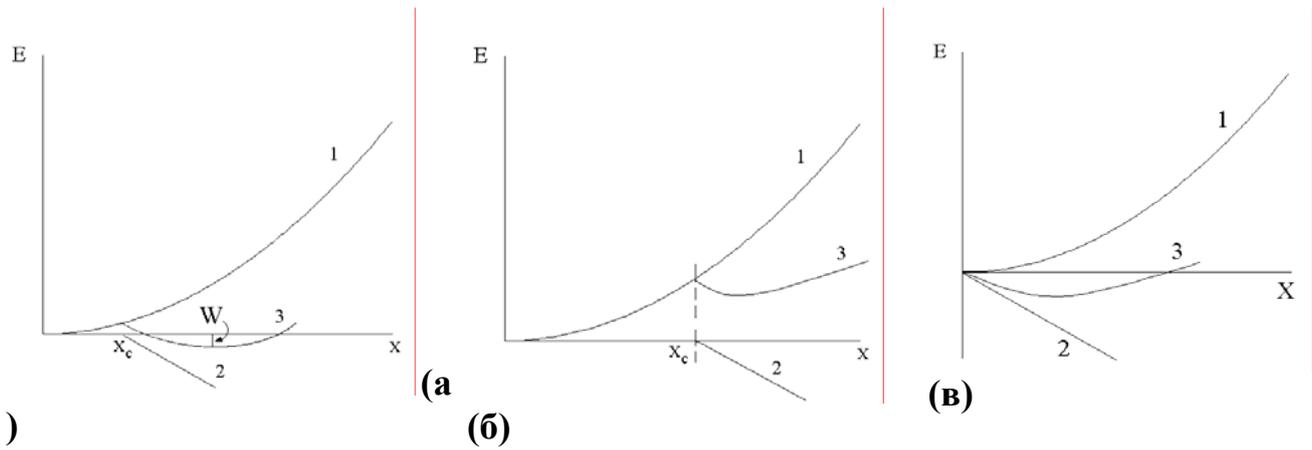


Рисунок 2.4.

Иллюстрация устойчивости состояния с самозахватом электрона [21.2]. 1 – Работа по созданию деформации окружения; 2 – выигрыш в энергии электрона из-за деформации решётки; 3 – результирующая энергия системы. **а)** – Локализованное состояние устойчиво начиная с некоторого критического значения величины деформации, W – энергия образования полярона; **б)** – Выигрыш в энергии системы из-за деформации решётки вокруг электрона отсутствует - полярон неустойчив; **в)** – Локализованное состояние устойчиво при сколь угодно малых деформациях – случай заряженной примеси; поляроны, как таковые, не возникают.

При высоких температурах полярон движется в кристалле перескоками от узла к узлу с частотой переходов $\omega \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$, однако при низких температурах ($T \ll \Theta_D$) Θ_D - температура Дебая или характеристическая температура той связи, искажение которой и создаёт полярон; полярон движется с определённым волновым вектором k и эффективной массой m_p , увеличенной по сравнению с массой свободного электрона:

$$\frac{m_p}{m} = \frac{h}{2m\omega R^2} \exp\left(\frac{2W}{h\omega}\right) \quad (9.4)$$

R – длина свободного пробега, а W – изменение энергии электрона из-за образования полярона:

$$W = \frac{\hbar^2}{2m^* r_p^2} - \frac{e^2}{2\varepsilon_p r_p} \quad (10.4) \text{ где } \varepsilon_p \text{ – диэлектрическая проницаемость}$$

полярона, определяемая как:

$$\frac{1}{\varepsilon_p} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \quad (11.4)$$

ϵ_0 – статическая, а ϵ_∞ - высокочастотная диэлектрические проницаемости.

Результирующая зависимость проводимости поляронов, определяемая их подвижностью приведена на Рис. 3.4.

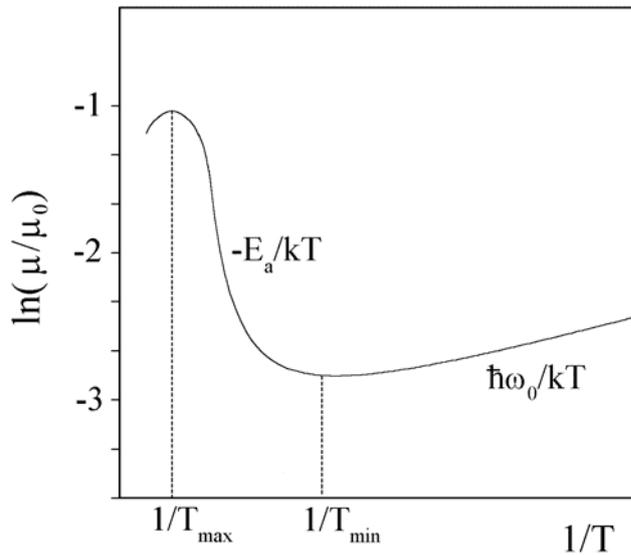


Рисунок 3.4.

Зависимость подвижности полярона от температуры [1.4]. Область низких температур, до $1/T_{\min}$, соответствует зонному движению с увеличенной эффективной массой (режим т.н. «тяжёлого полярона» - «ТП»). Область температур от $1/T_{\min}$ до $1/T_{\max}$ соответствует активационному механизму перемещения полярона – режим «локализованного полярона» - «ЛП». При температуре выше $1/T_{\max}$ кинетическая энергия электрона становится больше его энергии связи (поляронного сдвига) и локализованное состояние разрушается.

Очевидно, что температурная зависимость эффективной массы полярона эквивалентна температурной зависимости ширины зоны состояний электронов, образующих поляроны. Поскольку нагрев приводит к увеличению ϵ_0 и, следовательно, увеличению $|W|$, эффективная масса полярона будет при этом экспоненциально увеличиваться (см. формулы (9.4) – (11.4)). Здесь следует иметь ввиду, что для устойчивого полярона $W < 0$. Таким образом, нагрев в области температур $T < T_{\min}$ приводит к экспоненциальному уменьшению ширины зоны поляронных состояний – т.н. «коллапсу поляронной зоны».

Температуру T_{\min} , при которой теряет смысл понятия эффективной массы, будем называть температурой (или точкой) коллапса поляронной зоны. Используя простое соотношение, справедливое для свободных электронов: $E_F = p^2/2m^*$, где E_F – энергия Ферми, p – импульс электрона а m^* - его эффективная масса, можно оценить скорость движения электрона V :

$$v = \sqrt{\frac{E_f}{m^*}} \quad (12.4)$$

легко видеть, что коллапс поляронной зоны приводя к росту эффективной массы, приводит и к уменьшению скорости движения электрона. Следовательно, увеличивается время пребывания электрона на каждом узле решётки (или подрешётки, в которой и происходит образование поляронов). Очевидно, что электрон может двигаться со скоростью намного большей, нежели скорость формирования искажения. Поэтому, принято рассматривать два предельных случая: 1) адиабатический полярон – когда скорость движения электрона намного превосходит скорость формирования искажения; и 2) неадиабатический полярон – когда скорость движения электрона настолько мала, что решётка успевает принять равновесную искажённую конфигурацию за время его пребывания на узле. Условием применимости адиабатического или неадиабатического приближений служит значение параметра [4.4]:

$$v = J / \hbar\omega \quad (13.4)$$

где J – энергетическая константа, зависящая от перекрытия волновых функций соседних узлов подрешётки, содержащей поляроны. Адиабатическое приближение применимо когда $v \gg 1$, неадиабатическое – когда $v \ll 1$.

Легко видеть, что режимы ТП и ЛП отвечают адиабатическому и неадиабатическому приближениям, соответственно. Открытым остаётся вопрос о характере перехода между ТП и ЛП - режимами. С одной стороны, в работах [2.4 – 5.4], было установлено (теоретически), что этот переход эквивалентен переходу от полярона малого радиуса к полюрону большого радиуса. Тогда переход должен быть плавным, поскольку решётка с точки зрения полярона большого радиуса, рассматривается как континуум. С другой стороны, в работе [6.4] было высказано утверждение о ступенчатом переходе. Такой вид перехода обосновывался следующими рассуждениями. Предположим, что мы поместили материал, носителями заряда в котором являются поляроны малого радиуса, в электрическое поле. Возникнет ток, такой, что скорость движения носителей будет прямо пропорциональна приложенному напряжению. Постепенно будем увеличивать напряжение и, следовательно, скорость движения поляронов. Ясно, что для согласованного движения электрона и вызванного им искажения скорость их перемещения по кристаллу не может быть больше скорости звука. В противном случае, искажение будет не успевать формироваться.

Но скорость звука зависит от частоты. Стало быть, по мере увеличения скорости движения, от полярона будут «отщепляться» низкочастотные моды искажения, соответствующие меньшей скорости звука. Искажение начнёт изменяться. Эффективная масса полярона начнёт уменьшаться ступенчато, так что каждая ступенька будет соответствовать отрыву одной из мод искажения. Легко видеть, что рассмотренный процесс совершенно аналогичен переходу между ЛП и ТП – режимами.

Критерием правильности того или иного описания этого перехода могли бы служить экспериментальные результаты. Однако, таковые до недавнего времени практически отсутствовали. Вообще, на практике достаточно трудно получить доказательства поляронного типа локализации носителей заряда. Наиболее убедительным экспериментальным подтверждением тому считается воспроизведение температурной зависимости проводимости, приведённой на Рис. 3.4, или, наиболее характерный её U-образный участок. В то же время, следует отметить, что надёжных экспериментальных данных такого рода крайне мало. Так в [2.4] приведены только 4 примера достаточно убедительных доказательств поляронного типа локализации носителей заряда. Это TiO_2 , NiO , интеркалатные соединения на основе вольфрамовых бронз и ВТСП. По-видимому, этот список можно дополнить материалами с колоссальным магнетосопротивлением [7.4, 8.4]. При этом, следует подчеркнуть, что ни для одного из этих случаев не удалось получить ярко выраженной U-образной температурной зависимости проводимости. Это обстоятельство не кажется удивительным, если учесть все условия, которые следует выполнить для получения такого результата. Во-первых, материал должен быть устойчив в широком температурном интервале, включающем область температур, близкую к температуре Дебая. Во-вторых, поляроны должны быть основным, а лучше и единственным, типом носителей заряда. В этой связи, интеркалатные соединения представляются весьма подходящим классом материалов для подобных исследований. Большие энергии связи решётки-матрицы обеспечивают высокие характеристические температуры и широкую температурную область стабильности. Концентрация же собственных носителей оказывается на один-два порядка меньше концентрации носителей внесённых при интеркалировании. Кроме того, носители генерируются внедрением таких хорошо определяемых атомов, как Ag, Cr, Fe, Mn, Co, Ni и пр., тогда как в канонических материалах с поляронами носители появляются вследствие изменения степени окисления, определить которую, с достаточно высокой точностью, весьма непросто. Традиционные методы оценки концентрации носителей по величине постоянной Холла дают сомнительные результаты вследствие переменной эффективной массы носителей, что приводит к зависимости от концентрации и температуры Холловской подвижности. Таким образом, интеркалатные материалы являются наиболее удобным «полигоном» для проверки различных моделей поляронного состояния носителей заряда.

Как было показано ранее, на основании данных ARPES- и XPS- спектроскопии, результатов кинетических измерений, магнитных свойств и структурных исследований, было надёжно установлено, что интеркаляция TiSe_2 , TiTe_2 и некоторых других слоистых дихалькогенидов переходных металлов IV-й группы приводит к образованию ковалентных центров Т-М-Т, Т – переходный металл решётки-матрицы; М – интеркалант. Образование такого центра сопряжено, с одной стороны, с деформацией решётки, а, с другой стороны, с локализацией носителей заряда. При этом, как показывает спектроскопия, носители локализуются не на каких-либо атомах, но в межатомном пространстве. Очевидно, что такую конструкцию можно рассматривать как ковалентный (акустический) полярон. Возможность изменения концентрации таких частиц в широких пределах – от 0 до 75 мольных процентов открывает возможность исследования влияния поляронного состояния носителей заряда на все свойства материала, включая его термодинамику и фазовую диаграмму. Именно этим исследованиям и посвящается настоящий раздел.

4.3. Термодинамика интеркалатных материалов.

4.3.1. Определение термодинамических параметров методом ЭДС электрохимических ячеек. Методика.

Основные результаты по термодинамике материалов с поляронным типом носителей заряда получены для соединений, интеркалированных металлами первой группы. Причиной тому высокая диффузионная подвижность внедрённого компонента, достигающая, для щелочных и благородных металлов, подвижности, характерной для суперионных проводников. Это обстоятельство позволяет использовать хорошо развитый метод электрохимических ячеек для прямого получения концентрационных и температурных зависимостей термодинамических функций. Принцип измерений изложен в Главе 1 настоящей работы и сводится к измерению разности химических потенциалов внедряемого атома в интеркалатном соединении и объёмном металле (формула (6.1)). Тогда для термодинамических функций – энтропии H и энтальпии S , с учётом

$$\left[e \frac{\partial E}{\partial T} \right]_X = \left[\frac{\partial \mu_{Ag}^{Ag}}{\partial T} - \frac{\partial \mu_{Ag}}{\partial T} \right]_X \quad (14.4)$$

справедливы следующие соотношения:

$$\mu = H - TS,$$

$$S = - \left[\frac{\partial \mu}{\partial T} \right]_X,$$

$$H = \mu + T \left[\frac{\partial \mu}{\partial T} \right]_X \quad (15.4)$$

где все обозначения совпадают с использованные в формуле (6.1) Главы 1. Используя аналогичные соотношения для химических потенциалов атома серебра в металлическом серебре - μ_{Ag}^{Ag} и в интеркалатном соединении - μ_{Ag} получаем:

$$S_{Ag} - S_{Ag}^{Ag} = e \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_X;$$

$$H_{Ag} - H_{Ag}^{Ag} = eT \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_X - eE \quad (16.4)$$

где S_{Ag}, H_{Ag} - энтропия и энтальпия атомов серебра в интеркалатном соединении; S_{Ag}^{Ag}, H_{Ag}^{Ag} - то же, но в металлическом серебре. Все функции рассчитаны на атом серебра.

Индекс «x» означает постоянство концентрации интеркаланта.

Для изотемпературных условий формулу (6.1) Гл.1 можно переписать в виде:

$$eE = (\mu_{Ag}^{Ag} - \mu_{Ag}) = (\mu_{Ag}^e + \mu_{Ag}^i - \mu_e - \mu_i) \quad (17.4)$$

где μ_{Ag}^e, μ_{Ag}^i - химические потенциалы электронов и ионов в металлическом серебре;

μ_e, μ_i - то же для интеркалатного соединения. Повторяя процедуру (16.4) получаем:

$$S_e + S_i - S_{Ag}^{Ag} = e \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_X$$

$$H_e + H_i - H_{Ag}^{Ag} = eT \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_X - eE \quad (17.4)$$

где S_e, H_e, S_i, H_i - удельные энтропия и энтальпия электронной и ионной подсистем, соответственно. Экспериментально получается правая часть выражений (17.4). Чтобы разделить электронный и ионный вклады необходимы либо дополнительные эксперименты, либо дополнительные предположения. Во многих работах, выполненных на халькогенидах и галогенидах серебра, меди и щелочных металлов успешно использовалось предположение о независимости μ_i от концентрации подвижных ионов. Тогда выражения (17.4) приобретают простой вид [9.4, 10.4]:

$$S_e = e \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_X - S_0$$

$$H_e = eT \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_X - eE - H_0 \quad (18.4)$$

где $S_0 = S_i - S_{Ag}^{Ag}$ и $H_0 = H_i - H_{Ag}^{Ag}$ - постоянные величины. Такое приближение оправдывает себя для соединений узкой областью гомогенности, таких как AgI, AgBr, AgCl, Ag_{2-δ}S, Ag_{2-δ}Se, Ag_{2-δ}Te, Ag_{1+x}CrSe₂ и других, где область гомогенности составляет 10⁻² – 10⁻⁶ атомного процента, либо для соединений с широкой областью гомогенности, но при описании столь же узкого интервала концентраций. Очевидно, что применимость такого подхода к интеркалатным соединениям, где область гомогенности может достигать 100 мольных процентов, более чем сомнительна.

Другой подход, основанный на одновременном вычислении химических потенциалов ионов и электронов, был успешно применён при интерпретации термодинамических данных ВТСП-материалов [11.4, 12.4]. В качестве подгоночного параметра использовалась плотность состояний и тот её вид, что обеспечивал наилучшее описание эксперимента, хорошо согласовывался с данными независимых спектральных и кинетических измерений. Однако, такой подход требует знания (или предположения) о виде концентрационной зависимости химического потенциала, по крайней мере, ионной подсистемы. Очевидно, что основную проблему при этом составляет получение информации об энтальпийной составляющей химического потенциала ионов. Интерпретация и моделирование энтропийного вклада хорошо развита – см., например, [13.4], и сводится к следующему. Изменение энтропии системы из-за внедрения (или экстракции) одного атома примеси может быть представлена в виде:

$$S_{Ag} = S_e + S_i = S_e + S_i^{vibr} + S_i^{conf} \quad (19.4)$$

где S_i^{vibr} и S_i^{conf} - изменение вибрационного и конфигурационного вкладов, соответственно. Поскольку описываемые термодинамические исследования проводят, как правило, при температурах существенно выше температуры Дебая, то для определения вибрационного вклада можно использовать модель теплоёмкости Эйнштейна, согласно которой, атомы колеблются одинаково и независимо. Тогда вибрационная энтропия принимает вид [14.4]:

$$S_i^{vibr} = kT \ln \left(\frac{h\nu}{kT} \right) \quad (20.4)$$

где ν - частота атомных колебаний. При изменении концентрации атомов можно ожидать следующих изменений. Во-первых, изменится количество колебательных мод. Однако, поскольку

частота этих мод совпадает, то удельная энтропия при этом не изменится. Во-вторых, изменение состава может привести к изменению частоты из-за изменения квазиупругой постоянной сил связи. Но если рассматривать внедрённые атомы как независимые, то их природа также не будет зависеть от концентрации внедрённого компонента и удельная энтропия будет сохраняться неизменной. Конфигурационную энтропию можно представить в виде:

$$S_i^{conf} = \sum_m S_m^{conf} = k \sum_m \ln \frac{M!}{(M_m - m_m)! m_m!} \quad (21.4)$$

где M_m – число узлов в m -той подрешётке, доступных для заполнения; m_m – число атомов примеси, распределённых по m -той подрешётке. Переходя к конфигурационной энтропии, отнесённой к одному атому примеси, и используя формулу Стирлинга получаем:

$$S_i^{conf} = \frac{k}{x} \sum_m \left[N_m \ln \frac{N_m}{N_m - n_m} + n_m \ln \frac{N_m - n_m}{n_m} \right] \quad (22.4)$$

где N_m – концентрация узлов, доступных для заполнения атомами примеси в m -той подрешётке; n_m – концентрация атомов примеси в m -той подрешётке; x – безразмерная общая концентрация примеси (стехиометрический индекс).

Таким образом, в рамках изложенного приближения, можно записать:

$$S_{Ag} = S_e + S_i^{conf} + const \quad (23.4)$$

где в $const$. собраны вибрационная энтропия и энтропия атома серебра в металлическом серебре (начало отсчёта).

Наиболее популярным приближением для энтальпийной составляющей химического потенциала ионов является т.н. приближение «решётчного газа». В этом приближении удельная энтальпия имеет следующий вид:

$$H_{Ag} = H_0 - \frac{\lambda n}{2} \quad (24.4)$$

первый член (24.4) есть результат взаимодействия иона с решёткой (жёстким каркасом, в случае суперионных материалов или решёткой-матрицей в случае интеркалатов) – т.н. «энтальпия образования дефекта»; а второй описывает взаимодействие в подрешётке подвижных ионов. В случае невзаимодействующих ионов, формула (24.4) позволяет получить соотношения (18.4), по крайней мере, для энтальпийного вклада. Очевидно, что для корректного применения формулы (24.4) следует определить природу взаимодействия в подрешётке подвижных ионов. Традиционно, учитывают два вклада: кулоновское отталкивание одноимённо заряженных ионов и их взаимодействие между собой посредством полей упругих искажений решётки. К настоящему времени, опубликовано большое количество работ, по разному учитывающих эти взаимодействия. Их обзор можно найти, например, в [14.4].

Легко видеть, что в рамках приближения «решёточного газа» – РГ предполагается независимость энтальпии образования дефекта от их концентрации. Ясно, что такое предположение может быть справедливым только в случае слабости искажений решётки при образовании дефекта. Поскольку практически для всех соединений наблюдается зависимость постоянных решётки от концентрации дефектов, то указанное приближение выглядит весьма искусственным. Как показано в [15.4], обычно это пытаются учесть, используя довольно сложные выражения для постоянной ион-ионного взаимодействия λ , непосредственная экспериментальная проверка которых не представляется возможной для случая обычных трёхмерных материалов. В случае же интеркалатных соединений эта задача была решена в связи с необходимостью учёта концентрационной зависимости упругой энергии при образовании стадий интеркаляции – см. Главу I, формулы (1) – (4).

4.3.2. Экспериментальные результаты исследования термодинамики интеркалатных материалов. Соединения лития. Литературные данные.

Наиболее простым случаем интеркалатного соединения, с учётом вышесказанного, является система $\text{Li} - \text{TiS}_2$. Литий в этом материале занимает только октаэдрические позиции ВдВ – щели. Кривая титрования этого соединения является гладкой функцией содержания лития во всём интервале растворимости последнего. Это указывает на отсутствие фазовых переходов при изменении содержания лития от 0 до Li_xTiS_2 . Постоянные решётки также являются плавными функциями x , демонстрируя увеличение объёма элементарной ячейки по всем направлениям при интеркалировании. Как отмечалось в работе [13.1], внедрение лития в различные материалы приводит к примерно одинаковому увеличению объёма элементарной ячейки. Вероятно, такой эффект объясняется тем, что расширение решётки в соединениях лития связано не с квазиупругим взаимодействием заполненных ионных оболочек, как в случае остальных щелочных металлов, но с увеличением концентрации электронов, приводящей к росту отталкивания между структурными фрагментами РМ. Как следует из работы [12.3], внедрение лития приводит к полному переносу его электрона в зону проводимости РМ. Таким образом, подсистема ионов лития представляет собой идеальную модель решёточного газа.

В серии работ Томсона с коллегами [16.4], было установлено, что при некоторых кратных соотношениях между количеством ионов лития и количеством доступных позиций наблюдаются аномалии на концентрационных зависимостях термодинамических функций – энтропии и энтальпии. При этом, рентгеноструктурный и нейтронографический анализ [17.4] и [14.1, 15.1] не показывают упорядочения лития. Это очевидное доказательство наличия отталкивания в подрешётке интеркаланта. Величины характерных концентраций лития, соответствующие

указанным аномалиям позволяют оценить радиус действия этого взаимодействия в подрешётке лития. Наиболее яркая аномалия наблюдается для состава с $x = 1/3$, однако более слабые аномалии отмечены и для $x = 2/7, 1/4, 1/9$. Таким образом, эффективный радиус взаимодействия типа отталкивания в подрешётке лития никак не меньше 3 постоянных решётки.

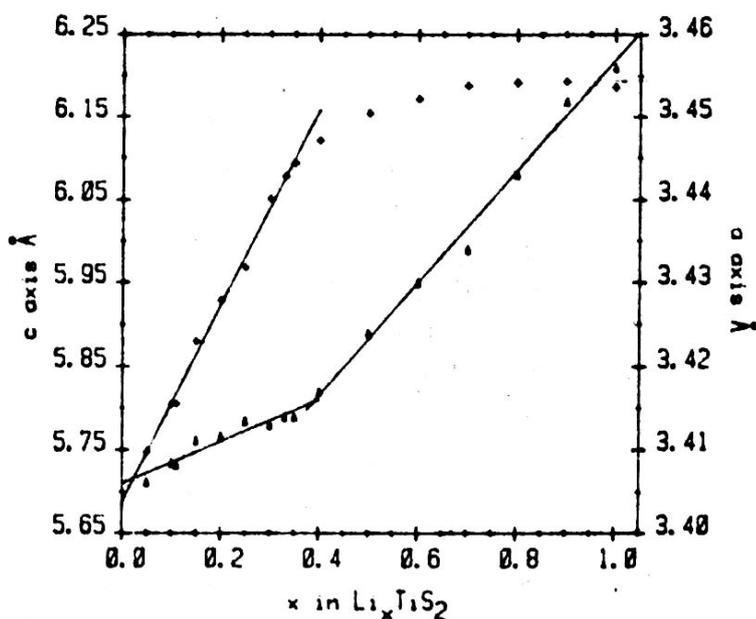


Рисунок 4.4.

Концентрационная зависимость постоянных решётки системы Li – TiS₂ из работы [17.4]. Излом на обеих зависимостях при $x = 0,33$ совпадает с составом, при котором наблюдаются аномалии термодинамических функций.

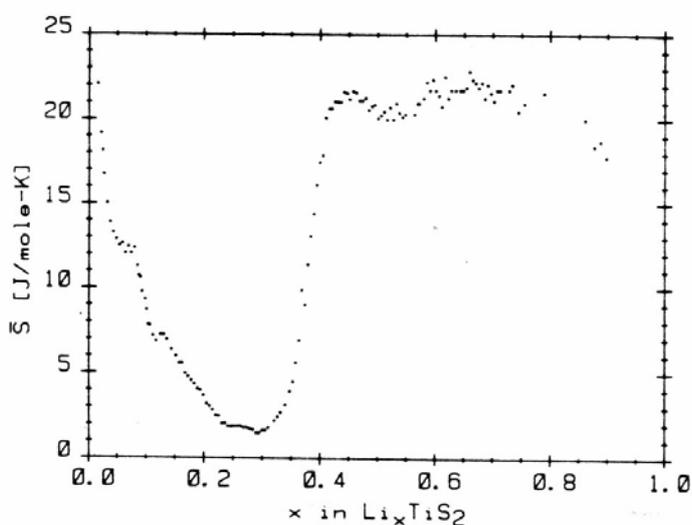


Рисунок 5.4.

Концентрационная зависимость энтропии растворимости Li в TiS₂, из работы [16.4]. При содержании лития $x = 0,33$ наблюдается ярко выраженный минимум, не сопровождающийся, однако, появлением новых дифракционных линий.

Изменение наклона концентрационных зависимостей постоянных решётки Li_xTiS₂ при $x > 0,33$ связано, по-видимому, также с достижением более тесной упаковки ионов лития. Альтернативный подход, предложенный Даном, Даном и Хеерингом [22.1], связывавших этот эффект с наличием упругих искажений в РМ, приводит к выводу о неизбежности наличия в этом материале стадий интеркаляции, что экспериментально не подтверждается. Следует отметить, что плавность концентрационной зависимости энтропии вблизи состава $x = 1/3$ указывает на то, что этот переход является переходом второго рода. С этим хорошо согласуется отсутствие скачка на зависимостях постоянных решётки. В то же время для изоструктурных решёток – TiO₂ и TiTe₂

наблюдаются полноценные сверхструктуры, возникающие путём перехода первого рода. Так, для системы Li_xTiTe_2 наблюдается скачок объёма при упорядочении в сверхструктуре $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3} \times 4c_0$ и слабая аномалия вблизи $x = 1/9$ [55.1]. Для системы Li_xTiO_2 кривая титрования демонстрирует единственный переход первого рода с упорядочением лития вблизи $x = 0,75$ [18.4]. Очевидно, что в последнем случае эффективный радиус отталкивания равен постоянной решётки. Перечисленные системы отличаются, в первую очередь, величиной межслоевого расстояния: для TiO_2 оно примерно (в предположении $z = 0,25$) равно 2,58 Å [18.4], для TiS_2 – 2,98, а для TiTe_2 – 3,25 [2.1]. Таким образом, очевидна связь геометрических характеристик исходной решётки с характером упорядочения лития: при минимальном межслоевом расстоянии радиус отталкивания минимален. При увеличении межслоевого расстояния он увеличивается и быстро приходит к насыщению. Это обстоятельство позволяет заключить, что упругий вклад в энтальпию ионной подсистемы всё же присутствует, приводя к эффективному притяжению между интеркалированными ионами, как это было показано в Главе 1. В случае доминирования либо притяжения из-за упругого вклада либо газо-подобного отталкивания наблюдаются переходы первого рода с возникновением упорядоченных сверхструктур. В случае же близости этих компенсирующих друг друга вкладов, как в Li_xTiS_2 , упорядочение оказывается слабым, не переходящим в состояние с дальним порядком и реализующееся путём перехода второго рода.

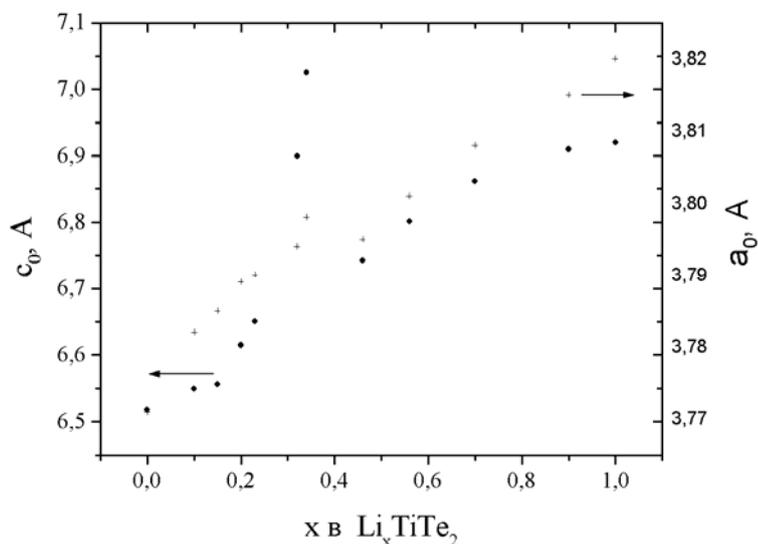


Рисунок 6.4.
Концентрационная зависимость гексагональных параметров решётки системы $\text{Li} - \text{TiTe}_2$, взятая из работы [55.1].

К сожалению, термодинамика литиевых интеркалатов изучена плохо. Это связано, в первую очередь с высокой активностью лития и отсутствием хороших электролитов, устойчивых в диапазоне температур шириной хотя бы 100°C . Поэтому наиболее подробные термодинамические исследования выполнены для интеркалатных соединений с серебром.

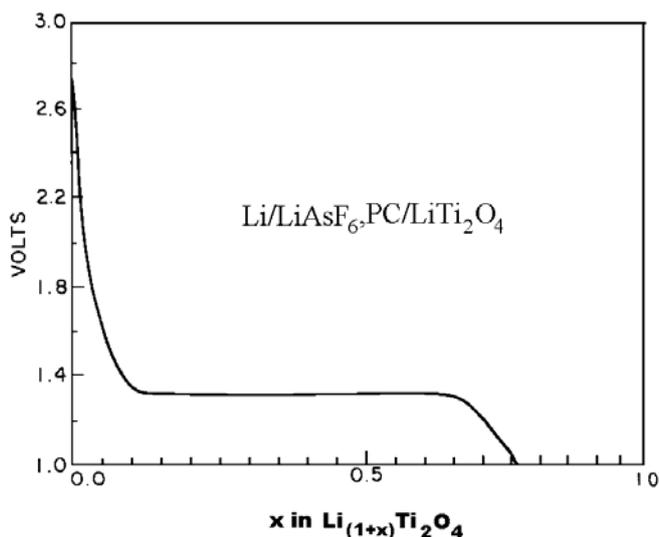


Рисунок 7.4.

Кривая электрохимического титрования системы Li-TiO₂ (анатаз) из работы [18.4]. Наклонные участки соответствуют однофазным областям, участок «плато» - области смеси фаз, наличие которого говорит о том, что переход между однофазными состояниями является фазовым переходом I-го рода.

4.3.3. Термодинамики интеркалатных материалов. Соединения серебра. Экспериментальные результаты и их обсуждение.

4.3.3.1. Ag_xTiS₂

Исследованию фазовой диаграммы и термодинамики интеркалатных соединений дисульфида титана с серебром посвящена обширная литература, обзор которой приведён в Главе 1. Однако, почти все эти работы выполнены либо при фиксированной температуре (чаще всего комнатной) либо такими методами, которые термодинамически мало информативны, например, структурный анализ. Наиболее подробное исследование термодинамики Ag_xTiS₂ выполнено автором настоящей работы в [41.1], результаты чего и будут сейчас кратко изложены.

Концентрационные и температурные зависимости ЭДС ячейки (5.1) – суть, удельной свободной энергии образования Ag_xTiS₂ для стадий интеркаляции 1 и 2, полученные методом электрохимических ячеек с AgI в качестве твёрдого электролита, приведены на Рис. 12.1 – 14.1, Глава 1. Данные для области неупорядоченного твёрдого раствора при $x < 0,07$ отсутствуют в силу экспериментальных трудностей их получения. Коэффициент диффузии серебра в этой фазе намного меньше, чем в остальных фазах системы Ag – TiS₂, а величина ЭДС близка к потенциалу разложения (электролиза) твёрдого электролита. Последнее обстоятельство приводит к постоянной угрозе неконтролируемого электронного потока через электронный фильтр и получения заниженных значений ЭДС, зависящих, к тому же, от времени.

Концентрационные зависимости энтропии и энтальпии, рассчитанные по формулам (16.4), приведены на Рис. 6.4. – 10.4. Относительная простота электронной структуры, обеспечивающая лёгкость интерпретации электронных свойств, делает Ag_xTiS₂ удобным объектом для

установления характера взаимодействий в ионной подсистеме путём выделения электронного и ионного вкладов в термодинамические функции.

Разделение μ_{Ag} на электронный и ионный вклады, выполненное по формуле (17.4), удалось осуществить поскольку оптимизация экспериментальных температурной и концентрационной зависимостей коэффициента Зеебека, магнитной восприимчивости и коэффициента отражения ИК-спектров вблизи плазменного края отражения (см. Главу 3), позволили получить μ_e как функцию температуры и содержания серебра в Ag_xTiS_2 .

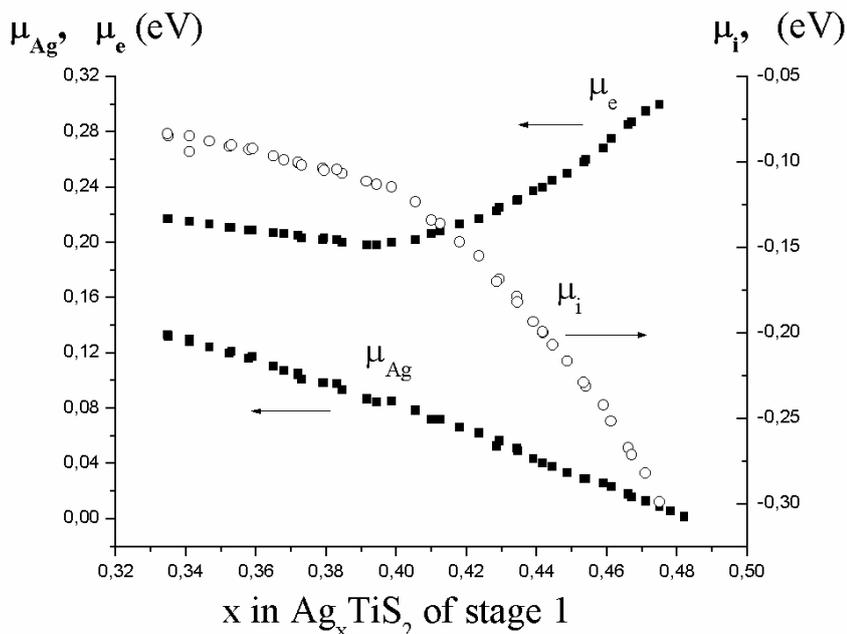


Рисунок 8.4.

Химические потенциалы атома серебра (μ_{Ag}), электрона (μ_e) и иона серебра (μ_i) как функции концентрации серебра в Ag_xTiS_2 стадии 1 [41.1].

Как видно из Рис. 8.4. и 11.4., химический потенциал иона серебра не остаётся постоянным при изменении концентрации серебра в пределах области гомогенности стадий 1 и 2. Чего и следовало, вероятно, ожидать для материала со столь широкой областью гомогенности. Это обстоятельство позволяет определить структуру термодинамических функций ионной подсистемы и вклады от различных взаимодействий.

Наиболее простая структура характеризующаяся равномерным заполнением вДВ-щелей наблюдается для стадии 1 ($0,33 < x < 0,48$). Поэтому рассмотрение начнём именно с неё.

Первое, что бросается в глаза при анализе концентрационной зависимости энтальпии H_i иона серебра в Ag_xTiS_2 стадии 1, см. Рис. 10.4, это не совпадающая с моделью решётчного газа - РГ нелинейность вблизи $x = 0,33$. В этой же области наблюдается значительное возрастание энтропии S . Вероятно, такое поведение свидетельствует об упорядочении серебра вблизи этого состава или, по крайней мере, о склонности к такому упорядочению. Реально оно может и не

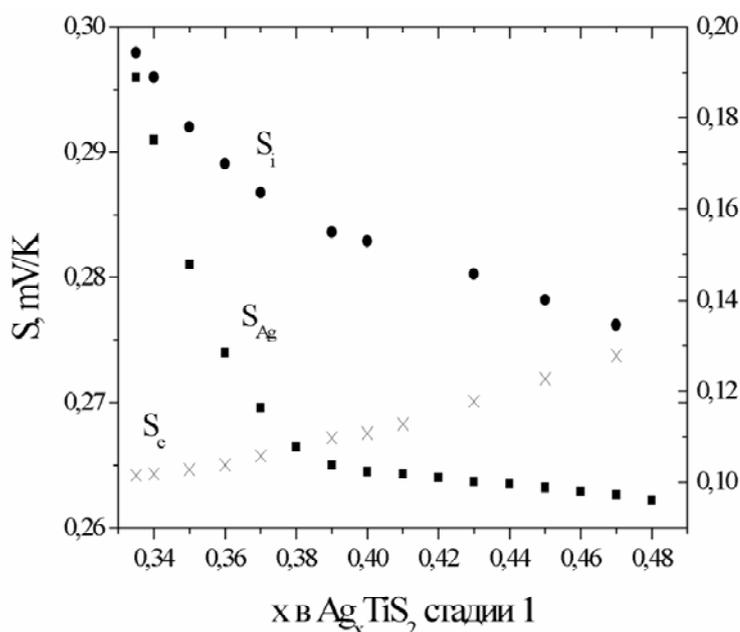


Рисунок 9.4.

Концентрационная зависимость энтропии атомов серебра (S_{Ag}), ионов серебра (S_i) и электронов Ag_xTiS_2 стадии 1 [41.1].

наблюдаться, поскольку указанный состав попадает в пределы области гомогенности стадии 1 только при нагревании, а требуемая для этого температура может оказаться уже выше температуры разупорядочения в подрешётке серебра. Действительно, упорядочение серебра наблюдалось при низких температурах [19.4], однако, при таких температурах граница области гомогенности соответствует $x \approx 0,36$, то есть составу с большим избытком серебра по сравнению с правильным составом $x = 1/3$. Можно ожидать, что поведение термодинамических функций вблизи $x = 1/3$ будет аналогично тому, что наблюдалось для системы Li-TiS₂ [16.4].

Действительно, сравнение концентрационной зависимости экспериментально определённой энтропии с модельной зависимостью, рассчитанной по формуле (22.4) в предположении равномерного распределения ионов серебра по всем окта-позициям вДВ-щели показывает неудовлетворительное совпадение (см. Рис. 14.4).

Тогда представляется логичным учесть возможное упорядочение серебра путём введения двух подрешёток – одной, соответствующей границе устойчивости стадии 1 со стороны малых концентраций интеркаланта – $x = 1/3 = 0,333$; и второй, включающей все остальные окта- позиции. При этом потеря устойчивости стадии 1 при уменьшении концентрации серебра до значений меньших 0,333 указывает на то, что дефектность этой подрешётки пренебрежимо мала, она полностью заполнена и, следовательно, её вклад в концентрационную энтропию подсистемы ионов серебра отсутствует. Тогда для расчёта энтропии можно воспользоваться формулой (22.4), заменив в ней x на $(x-0,333)$. Полученный результат показан на Рис. 15.4.

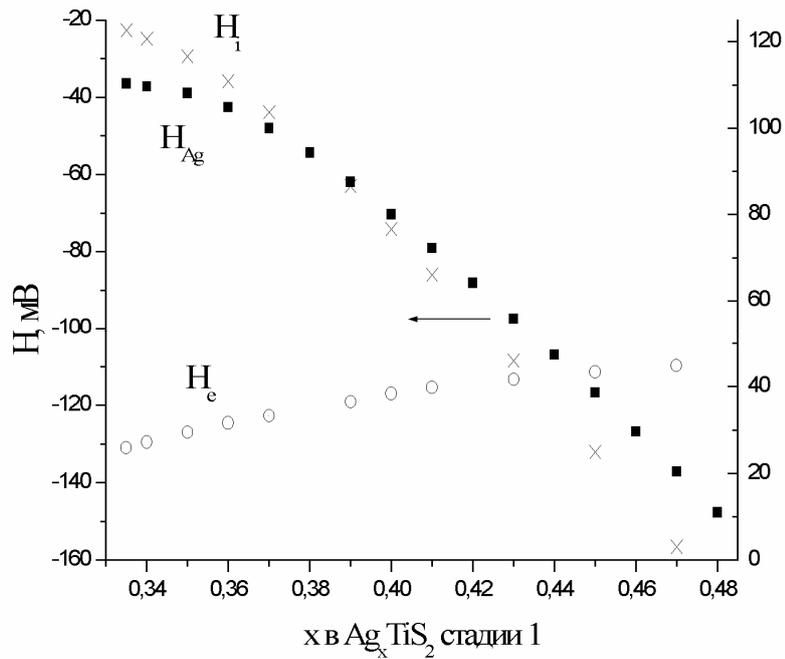


Рисунок 10.4.

Концентрационная зависимость энтальпии атомов серебра (H_{Ag}), ионов серебра (H_i) и электронов в Ag_xTiS_2 стадии 1 [41.1].

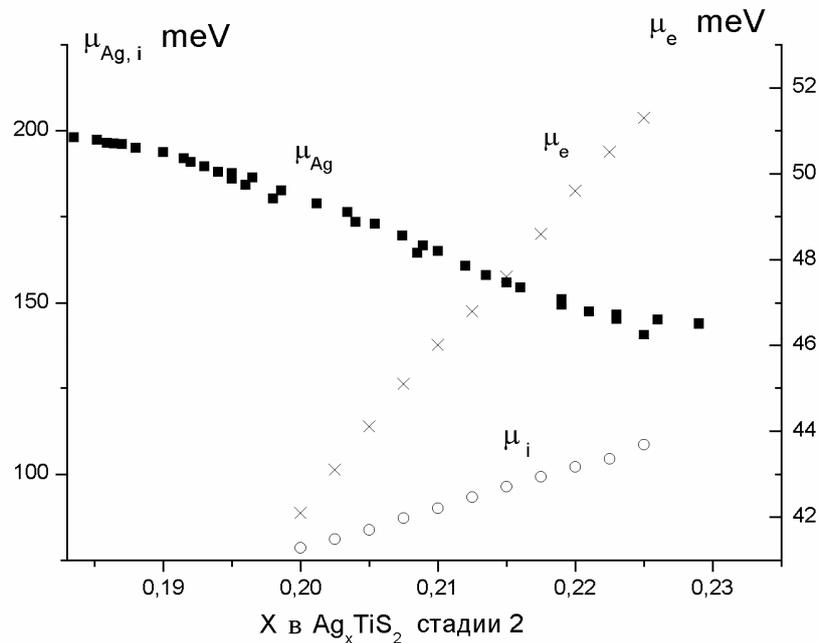


Рисунок 11.4.

Химические потенциалы атома серебра (μ_{Ag}), электрона (μ_e) и иона серебра (μ_i) как функции концентрации серебра в Ag_xTiS_2 стадии 2 [41.1]. Электронный и ионный вклады рассчитаны только для низкотемпературной фазы Ag_xTiS_2 , поскольку только для этой фазы удалось однозначно описать электронные свойства.

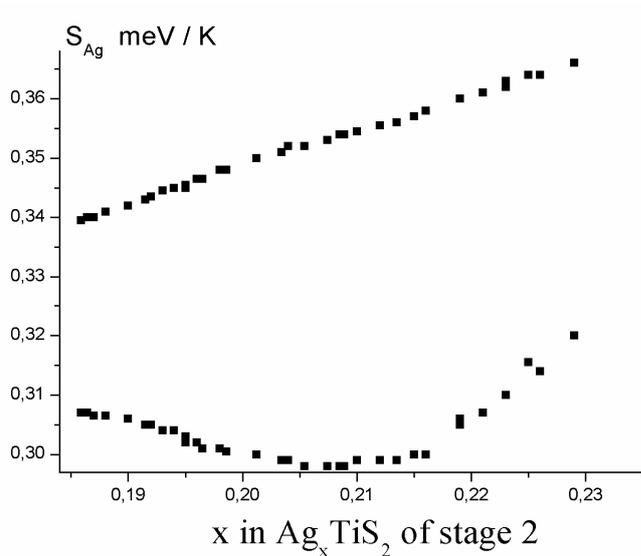


Рисунок 12.4.

Концентрационные зависимости энтропии атомов серебра в высокотемпературной (верхняя кривая) и низкотемпературной (нижняя кривая) фазах [41.1].

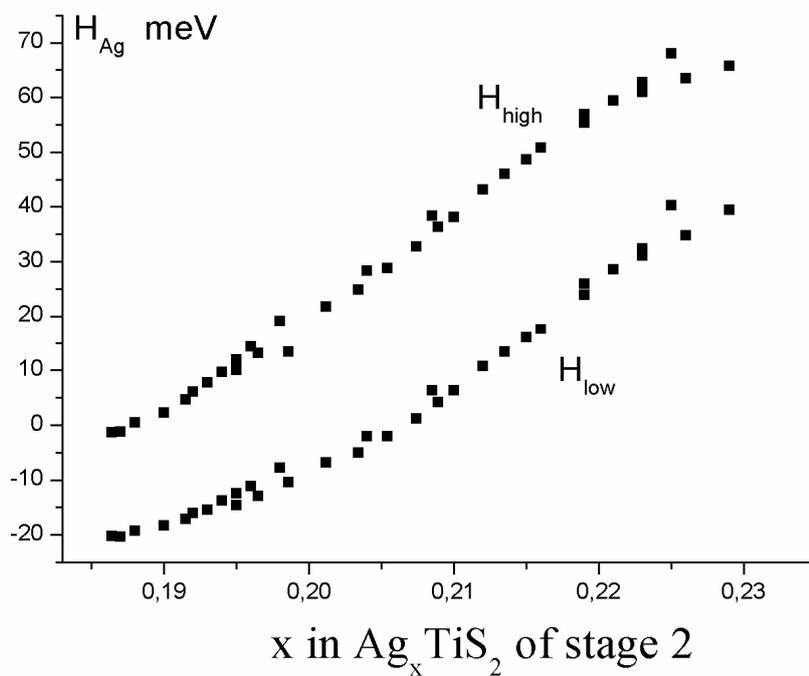


Рис. 13.4.

Концентрационные зависимости удельной энтальпии атомов серебра в Ag_xTiS_2 для высокотемпературной (H_{high}) и низкотемпературной (H_{low}) фаз [41.1].

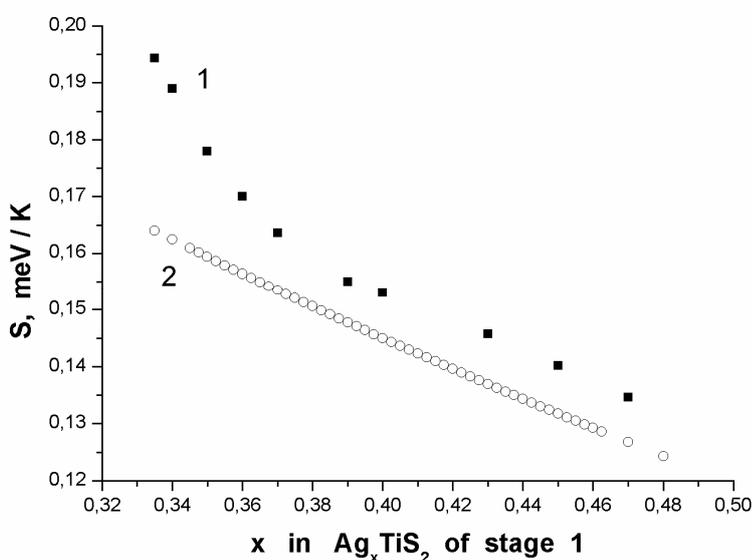


Рисунок 14.4.

Сравнение экспериментально определённой энтропии ионов серебра в Ag_xTiS_2 стадии 1 (чёрные квадраты) и рассчитанной по формуле (22.4) в предположении равномерного распределения серебра по всем октаэдрическим позициям (пустые кружки) [41.1].

Очевидно, что сходство экспериментальной зависимости намного лучше, чем в случае предположения равномерного распределения серебра, однако, видно, что кривизна теоретической зависимости слишком велика. Это указывает, вероятно, на излишнюю строгость утверждения о пренебрежимо малой дефектности заполненной подрешётки. Действительно, в случае справедливости такого утверждения, следовало бы ожидать отсутствия температурной зависимости границы (стадия 1/смесь стадий 1 и 2), что не соответствует действительности. Вероятно, эта подрешётка также допускает наличие небольшой дефектности, связанной с термической активацией ионов серебра. Тогда её величина будет зависеть от температуры и может быть найдена приблизительно для области экспериментально определённой энтропии путём подбора степени заполнения. Наилучшее согласие с экспериментальной зависимостью достигается при замене x в формуле (22.4) на $(x-0,3)$, что соответствует приблизительно 10%-ному дефициту серебра в заполненной подрешётке, см. Рис. 16.4.

Таким образом, форма концентрационной зависимости энтропии ионов серебра в стадии 1 указывает на наличие двух подрешёток и позволяет определить их заполнение. Основным вывод состоит в том, что степень дефектности заполненной подрешётки, в которой сосредоточено 0,3 атома серебра в расчёте на формульную единицу, не зависит от концентрации серебра в пределах области гомогенности стадии 1.

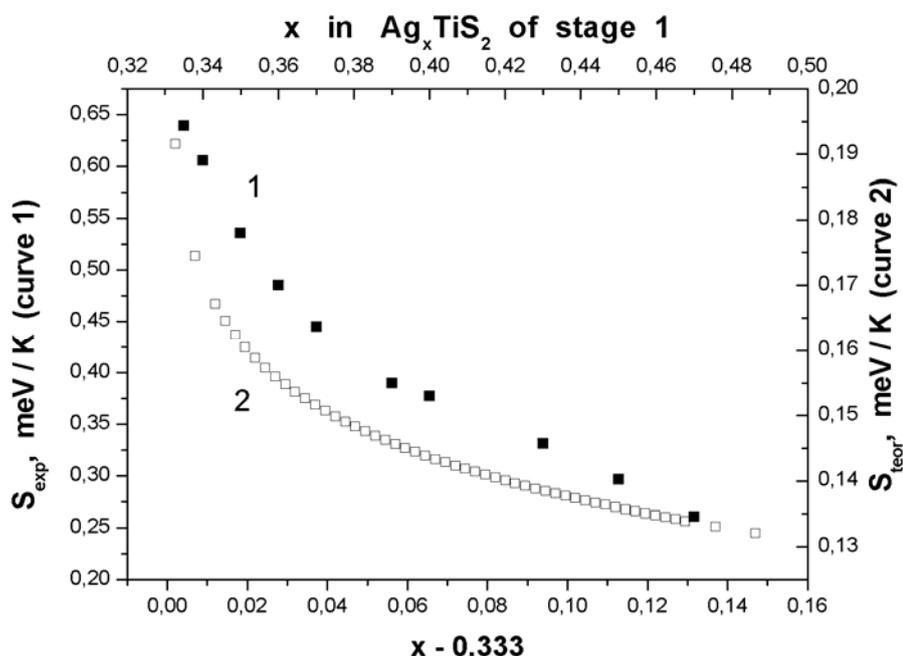


Рисунок 15.4.

Сравнение экспериментально определённой энтропии ионов серебра в Ag_xTiS₂ стадии 1 (чёрные квадраты, кривая 1) и рассчитанной по формуле (22.4) в предположении наличия двух подрешёток с полным заполнением 1/3 окта-позиций и равномерным распределением серебра по всем остальным 2/3 окта-позициям (пустые квадраты, кривая 2) [41.1].

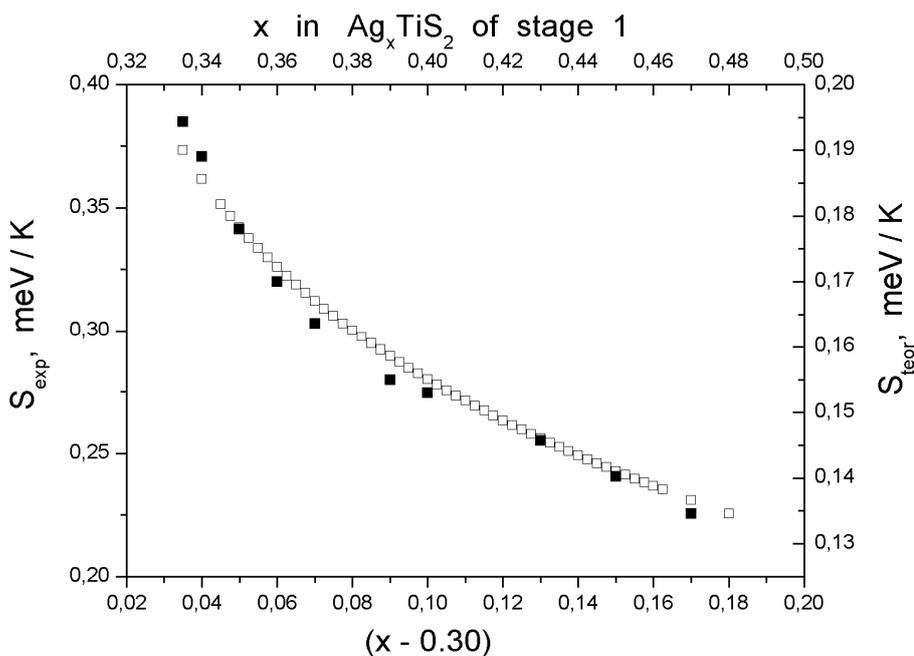


Рисунок 16.4.

Сравнение экспериментально определённой энтропии ионов серебра в Ag_xTiS_2 стадии 1 (чёрные квадраты) и рассчитанной по формуле (22.4) в предположении наличия двух подрешёток с 0,30 ионов серебра, распределённым по 1/3 окта-позиций и равномерным распределением остального серебра по всем остальным 2/3 окта-позициям (пустые квадраты) [41.1].

Стало быть, для моделирования термодинамических функций ионной подсистемы стадии 1 следует в качестве переменной, описывающей концентрацию серебра, выбрать не x , но $(x-0,3)$. Вклад заполненной подрешётки можно не учитывать, поскольку термодинамические функции определены с точностью до начала отсчёта, а, как следует из моделирования энтропии, степень её заполнения постоянна.

Что касается энтальпии подсистемы ионов серебра в стадии 1, то для описания её концентрационной зависимости следует учесть не только те взаимодействия, которые традиционно учитываются в модели решёточного газа (РГ) – взаимодействие “подвижный ион – жёсткий остов” и взаимодействие подвижных ионов между собой – но и дополнительные, обеспечивающие нелинейность зависимости $H_i(x)$, см. Рис. 10.4. В качестве такого взаимодействия кажется разумным учесть влияние изменения концентрации серебра на величину постоянных решётки. Ясно, что увеличение постоянных решётки должно приводить к росту расстояния между ионами как подвижной, так и заполненной подрешётки, изменяя интенсивность взаимодействия между ионами. Теоретически, такой учёт был сделан в работе [22.1] (модель ДДХ), где была рассчитана концентрационная зависимость упругой энергии. К сожалению, в работе моделировалась внутренняя энергия, тогда как в электрохимическом эксперименте измеряется

удельная свободная энергия Гиббса (см. формулу (17.4)). Как известно эти величины связаны между собой соотношением:

$$dH = dU + PdV \quad (25.4)$$

где U – внутренняя энергия, P – давление, а V – объём. Для случая, когда в левой части (25.4) стоит энтальпия ионов серебра, величины P и dV имеют смысл параметров, описывающих подсистему ионов серебра. Оценка показывает, что второе слагаемое в (25.4) мало по сравнению с первым. Действительно, в газовом приближении, $P = nkT \cong 10^6$ Па, учитывая, что вклад в концентрацию дают $(x-0,3)$ иона серебра на формульную единицу. Изменение же объёма для крайних составов области устойчивости стадии 1 составляет $dV \cong 5 \text{ \AA}^3 = 5 \cdot 10^{-30} \text{ см}^3$. Следовательно, $PdV \cong 0,1$ мВ, что составляет около 0,1% от величины H и намного меньше экспериментальной ошибки определения H , равной ≈ 2 мВ. Таким образом, вторым слагаемым в (25.4) можно пренебречь и для данного случая считать энтальпию ионов серебра численно совпадающей с их внутренней энергией.

Тогда, для определения внутренней энергии ионов серебра в Ag_xTiS_2 можно воспользоваться традиционным представлением внутренней энергии в квазихимическом приближении [13.4]:

$$U = \varepsilon_0 x - \frac{\lambda}{2} x^2 \quad (26.4)$$

В формуле (26.4) U – внутренняя энергия, отнесённая к элементарной ячейке кристалла. Эту величину можно считать относящейся к подсистеме ионов интеркаланта, поскольку внутреннюю энергию в рамках модели ДДХ следует считать не зависящей от содержания интеркаланта; x – безразмерная концентрация ионов, отличающаяся от стехиометрического индекса на постоянную величину 0,3; ε_0 и λ – некоторые параметры, по-разному определяемые в различных работах. Так, например, в [20.4] ε_0 и λ трактуются как коэффициенты разложения энергии упругих искажений, возникающих при возбуждении иона из основного (неподвижного) состояния в междуузлии (подвижное состояние). В работе [21.4] выражение (26.4) трактуется следующим образом: первое слагаемое описывает взаимодействие подвижного иона с жёстким остовом, а второе – описывает взаимодействие (притяжение) ионов в междуузлиях с незанятыми междуузлиями. Более общую трактовку формула (26.4) получила в работах [22.4, 12.4, 23.4], где первое слагаемое также рассматривается как описывающее взаимодействие ионов в частично заполненной подрешётке с жёстким остовом, а второе – как описывающее взаимодействие подвижных ионов между собой, приводящее, в случае $\lambda < 0$ к отталкиванию, а в случае $\lambda > 0$ к притяжению между ними.

Поскольку экспериментально определяемая величина H_i относится к одному иону серебра, а величина U из формулы (26.4) – к элементарной ячейке кристалла, то для того чтобы сравнивать

эти величины следует перейти к энергии, отнесённой к одному иону серебра, поделив обе части (26.4) на x :

$$\tilde{U} = \varepsilon_0 - \frac{\lambda}{2} x \quad (27.4)$$

где \tilde{U} - внутренняя энергия (энтальпия), отнесённая к одному иону серебра, x – стехиометрический индекс в Ag_xTiS_2 .

Формула (27.4) приводит к линейной зависимости энтальпии от содержания серебра. В то же время, из Рис. 10.4. видно, что такое приближение справедливо только в области $x > 0,37$, при меньших же значениях x наблюдается существенное отклонение от линейного хода H_i , достигающее при $x = 0,335$ величины $\cong 26$ мэВ, что намного превышает экспериментальную ошибку определения H_i . При этом знак λ оказывается отрицательным, что соответствует отталкиванию в подсистеме подвижных ионов. Аппроксимация линейной функцией даёт величину $\lambda/2 = 1,06$ эВ. Эту величину можно трактовать как энергию отталкивания между ионами серебра при полном заполнении всех октаэдрических позиций ВдВ – щели. То обстоятельство, что расхождение между линейно приближенной величиной \tilde{U} и экспериментальной зависимостью H_i составляет не более 1/6 от вклада $\frac{x\lambda}{2}$, можно считать свидетельством того, что основным взаимодействием в подсистеме ионов серебра является ион-ионное отталкивание.

Поскольку расхождение между $\tilde{U}(x)$ и $H_i(x)$ при $x < 0,37$ превосходит экспериментальную ошибку, то модель с линейной аппроксимацией (будем вслед за [20.4] называть её моделью Райса – Штресслера – Тумбса – РШТ) при всех её достоинствах нельзя считать удовлетворительной. Представляется, что учёт упругих искажений, вызываемых изменением концентрации ионов серебра, может позволить исправить указанное расхождение. Как уже указывалось ранее, наиболее привлекательной формой учёта упругих искажений выглядит модель, предложенная Даном, Даном и Хеерингом (ДДХ - модель). Эта модель правильно описывает характерную форму фазовой диаграммы Ag_xTiS_2 , (см. Главу 1) и оперирует двумя независимыми параметрами: α и J , определяемыми формулами (2.1) и (4.1), соответственно. Для увеличения достоверности результатов, один из параметров - α - может быть определён независимо из концентрационной зависимости постоянной решётки c_0 .

Действительно, как видно из Рис. 17.4., зависимость $c_0(x)$ хорошо описывается моделью ДДХ с параметрами: $\alpha = 0,15174$; c_{\perp} (постоянная решётки при максимальном содержании серебра $x = 1$) = 6,74568 Å.

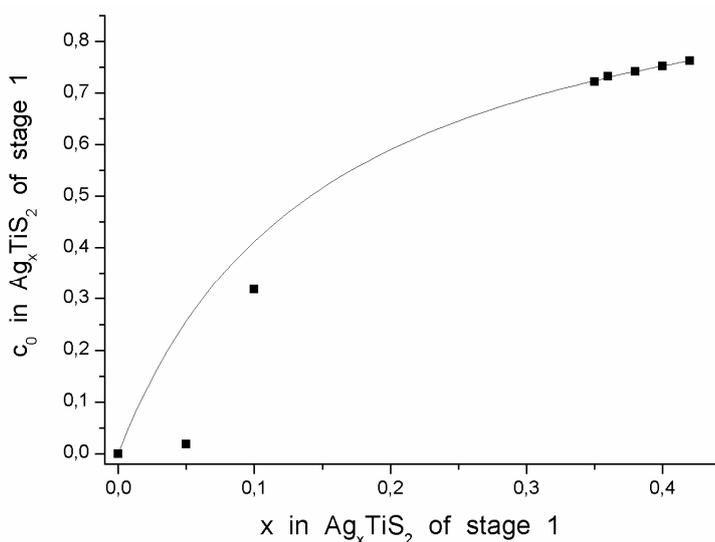


Рисунок 17.4.

Аппроксимация

экспериментальной зависимости постоянной решётки c_0 Ag_xTiS_2 стадии 1 формулой ДДХ. Линия – расчёт по формуле (2), точки – эксперимент. Существенное расхождение в области малых x связано, вероятно, с наличием неупорядоченных стадий, не позволяющим однозначно вычислить величину c_0 .

Результат описания концентрационной зависимости энтальпии ионной подсистемы Ag_xTiS_2 стадии 1 с учётом упругих искажений, образующихся при внедрении иона серебра в решётку-матрицу, показан на Рис. 18.4.

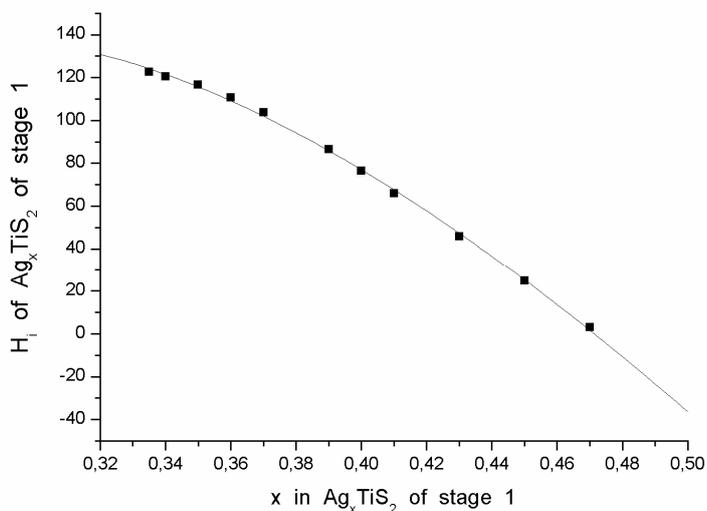


Рисунок 18.4.

Аппроксимация

экспериментальной зависимости энтальпии подсистемы серебра H_i в Ag_xTiS_2 стадии 1 с учётом упругих искажений по модели ДДХ [41.1]. Линия – теоретический расчёт, точки – эксперимент.

Параметры, полученные при аппроксимации H_i указанным образом, составили: $\epsilon_0 = 1,80$ эВ;

$\frac{\lambda}{2} = 2,34$ эВ и $J = 0,435$ эВ. Легко видеть, что тенденция доминирования ион-ионного отталкивания, отмечавшаяся для модели РШТ, сохраняется и в этом случае. Упругое взаимодействие приводит только к небольшой поправке. Можно ожидать, что для материалов с менее протяжённой областью гомогенности, эта поправка будет ещё менее существенна. Действительно, для стадии 2 с хорошей точностью наблюдается линейная зависимость H_i от содержания серебра, см. Рис. 13.4, в полном соответствии с моделью РГ.

4.3.3.2. Другие интеркалатные соединения с серебром. Общие замечания.

Все эксперименты по синтезу и изучению термодинамики этих материалов выполнены автором настоящей работы. Наблюдаемый набор явлений при внедрении серебра в дихалькогениды титана с более тяжёлым, чем сера, халькогеном – диселенид и дителлурид существенно отличается наблюдаемого для материалов, интеркалированных щелочными металлами и Ag_xTiS_2 . Как уже сообщалось в предыдущих главах, для систем Ag_xTiSe_2 и Ag_xTiTe_2 характерно уменьшение (или неизменность) межслоевого расстояния при интеркаляции, уменьшение проводимости и видимое уменьшение концентрации и подвижности носителей заряда, увеличение плотности состояний на уровне Ферми. Всё это говорит о том, что в этих системах интеркаляция приводит к переносу электронов не в зону проводимости соединения-матрицы, а в локализованную зону, имеющую энергию, близкую к энергии Ферми. Утяжеление халькогена приводит к усилению отклонений от модели жёсткой зоны. Наиболее ярко такое поведение наблюдается для системы Ag_xTiTe_2 , тогда как система Ag_xTiSe_2 занимает промежуточное положение. Однако, уже и для системы Ag_xTiS_2 можно было заметить существенные изменения плотности состояний на уровне Ферми при интеркаляции. Как показано в Главе 3, эти отклонения удалось связать с экранировкой электронами проводимости потенциала иона, приводящей к возникновению дополнительных «виртуально связанных состояний» - ВСС. Можно предположить, что утяжеление халькогена приводит к усилению тенденции к образованию ВСС и усилению их локализации. Тогда локализованные электроны сами начнут оказывать влияние на положение атомов и послужат причиной наблюдаемой деформации решётки типа сжатия в направлении нормали к базисной плоскости. При этом не совсем понятна роль утяжеления халькогена: казалось бы, увеличение его радиуса должно приводить к увеличению расстояния между слоями атомов титана, содержащих электроны, участвующие в экранировке, и слоями интеркаланта, поставляющего ионы, электрический потенциал которых и экранируется. Стало быть, утяжеление халькогена должно приводить к прямо противоположному эффекту – ослаблению тенденции к локализации и образованию ВСС-полосы.

Альтернативным объяснением может служить гибридизация валентных состояний интеркаланта и $\text{Ti}3d$ – состояний решётки-матрицы. Действительно, утяжеление халькогена сопровождается как увеличением расстояния серебро – титан, так и ростом поляризуемости халькогеновой прослойки между ними. Можно ожидать, что при некоторых конкретных значениях численных величин, второй эффект окажется сильнее первого и утяжеление халькогена будет приводить к усилению ковалентной связи Ag/Ti .

сильную локализацию электронов, которая достижима только при сильной связи электрона с узлом. Такое условие всегда выполнено для внутренних оболочек, однако, его трудно реализовать для электронов проводимости.

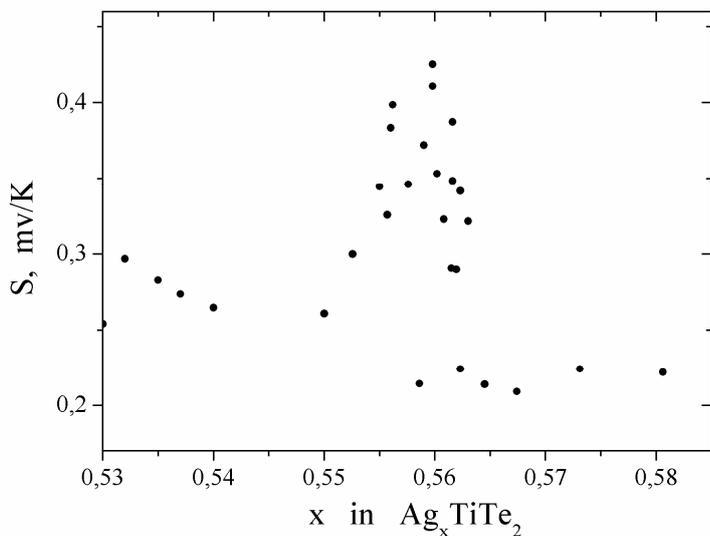


Рисунок 20.4.

Концентрационная зависимость энтропии в области гомогенности фазы $Ag_{1/2}TiTe_2$ (фаза «1/2»)

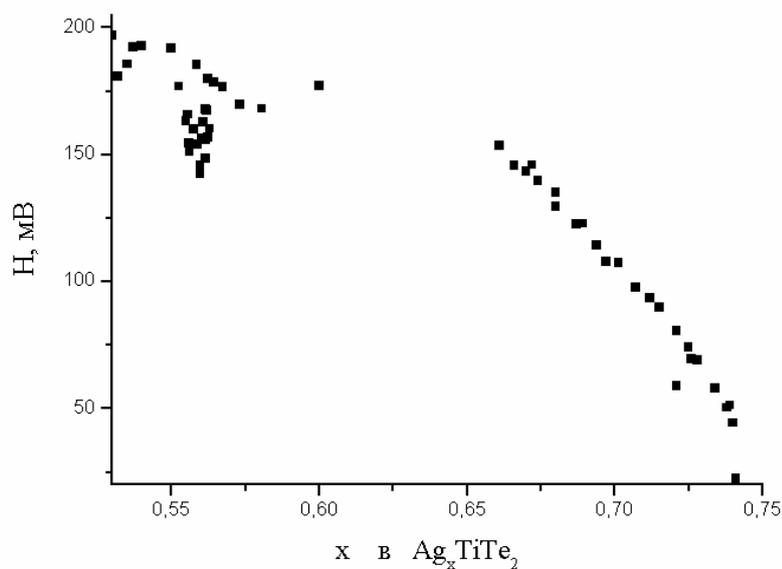


Рис. 21.4.

Концентрационная зависимость энтальпии Ag_xTiTe_2 в интервале температур 150 – 300 °С. Области $x = 0,55 - 0,57$ и $0,65 - 0,75$ соответствуют однофазным областям. Остальное – смесь фаз.

Достигнуть такой локализации можно, как представляется, либо за счёт образования ВСС состояний на уровне Ферми, либо путём образования поляронов, описанных в начале настоящей Главы. Отличие этих двух вариантов состоит в том, что в случае ВСС локализованные состояния добавляются к зонным, безо всякого искажения последних (по крайней мере, в первом приближении). В случае же образования поляронов путём гибридизации валентных состояний серебра и титана и образования ковалентных центров, имеющих иные, по сравнению с исходной решёткой, размеры, этот процесс сопровождается уменьшением плотности состояний исходной титановой зоны. Это связано с уменьшением концентрации атомов титана, не координированных серебром.

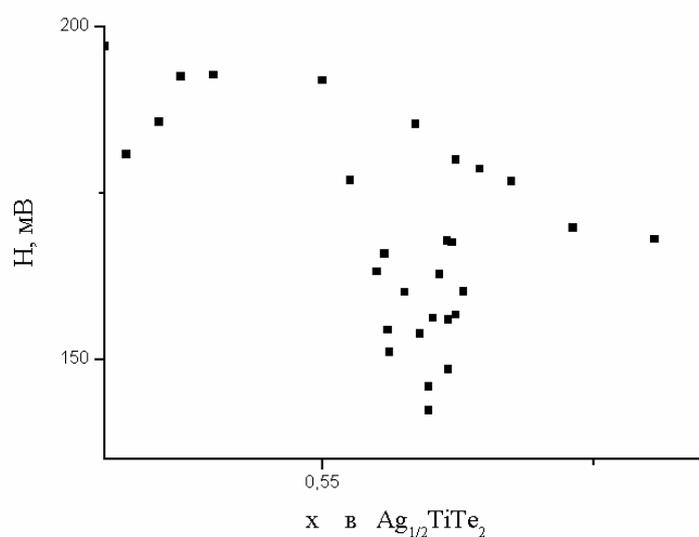


Рисунок 22.4.

Концентрационная зависимость энтальпии в области гомогенности фазы $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$ (фаза «1/2»)

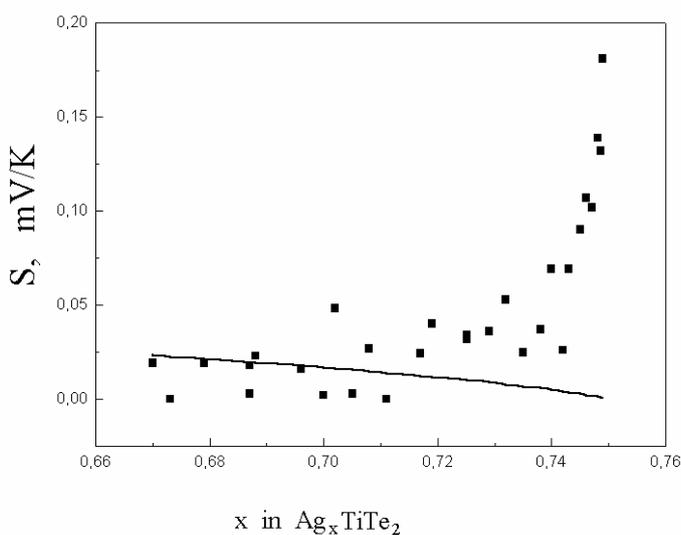


Рисунок 23.4.

Концентрационная зависимость энтропии в области гомогенности $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$. Точки – экспериментальные данные, линия – расчёт конфигурационной энтропии по формуле (22.4).

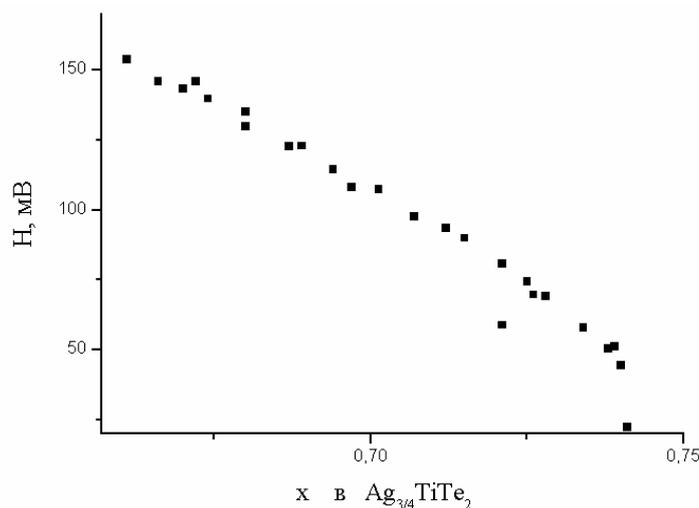


Рисунок 24.4.

Концентрационная зависимость энтальпии в области гомогенности $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$. Видно, что зависимость близка к линейной, в соответствии с моделью РГ, что хорошо согласуется с отсутствием упругих искажений, вызываемых интеркаляцией.

Ответ на вопрос – какой из механизмов локализации реализуется в Ag_xTiTe_2 можно получить моделируя концентрационную зависимость термодинамических функций с использованием плотности состояний на уровне Ферми в качестве оптимизируемого параметра. Для этого следует воспользоваться уравнением электронейтральности:

$$\int_0^{\infty} \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = p_V + N_D \quad (27.4)$$

где p_V - концентрация дырок в валентной зоне, а N_D - концентрация атомов серебра, служащих донорами. Плотность состояний $\rho(\varepsilon)$ при этом следует представить в виде суммы «зонных» состояний $\rho_1(\varepsilon)$ и плотности локализованных состояний $\rho_2(\varepsilon)$, явный вид которых зависит от их природы:

$$\rho(\varepsilon) = \rho_1(\varepsilon) + \rho_2(\varepsilon) \quad (28.4)$$

В случае если полоса локализованных состояний имеет ВСС - природу, локализованные состояния просто добавляются к исходным зонным, никак их не изменяя. В этом случае, $\rho_1 = \rho_0 \sim \varepsilon^{1/2}$ - плотность состояний в исходном TiTe_2 , а ρ_2 - добавочная плотность состояний, имеющая форму лоренцовской кривой [25.3], см. также формулу 6.3., Главы 3

$$\rho_2 = \frac{xN_{\text{Ti}}\Delta}{\pi\{(\varepsilon - E_d)^2 + \Delta^2\}} \quad (29.4)$$

где x – стехиометрический коэффициент, N_{Ti} - концентрация атомов титана, E_d - положение полосы локализованных состояний, отсчитываемое от дна зоны проводимости, а Δ - её ширина.

В случае гибридизации валентных состояний серебра и титана с образованием ковалентных центров, возникновение локализованных состояний сопровождается уменьшением плотности состояний исходной зоны титана (зоны проводимости). Как уже обсуждалось в Главе 3, возможно образование трёх типов взаимного расположения атомов титана и серебра: Ti-Ag-Ti ; Ag-Ti-Ag и Ti-V-Ti , где символ V – обозначает вакансию см. Рис. 50.3., Как показывает анализ электрических свойств высокотемпературной фазы Ag_xTiTe_2 , для которой, собственно, и получены все экспериментальные термодинамические данные, вклад в локализованные состояния дают только центры Ti-Ag-Ti , тогда как состояния, соответствующие другим типам центров остаются зонными. Тогда выражения для различных вкладов в плотность состояний принимают вид:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= [(1 - x^2) + x^2] \rho_0 \\ \rho_2 &= 2x(1 - x)\Delta\rho(\varepsilon) \end{aligned} \quad (30.4)$$

где $\Delta\rho(\varepsilon)$ - функция, описывающая форму зоны локализованных состояний.

При моделировании химического потенциала электронов следует учитывать, что трёхкратно вырожденный максимум валентной зоны находится в точке Γ зоны Бриллюэна, а зона проводимости имеет по три эквивалентных минимума в точках M и L , перекрывающихся с валентной зоной: $\Delta E_{\Gamma L} = 0,63$ эВ; $\Delta E_{\Gamma M} = 0,3$ эВ [25.4].

Форма зоны локализованных состояний может быть определена из следующих соображений. Как уже упоминалось, проводимость в ВТ - фазе Ag_xTiTe_2 обеспечивается электронами, возбуждающимися на край подвижности. Тогда величина энергии активации такой проводимости равняется энергетическому зазору между уровнем Ферми и верхним краем зоны локализованных состояний.

Как видно из Рис. 25.4., концентрационная зависимость энергии активации проводимости ВТ – фазы $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ хорошо описывается лоренцевской кривой. Следовательно, можно использовать одинаковую форму для зоны локализованных состояний как в модели ВСС, так и ковалентных центров (поляронов).

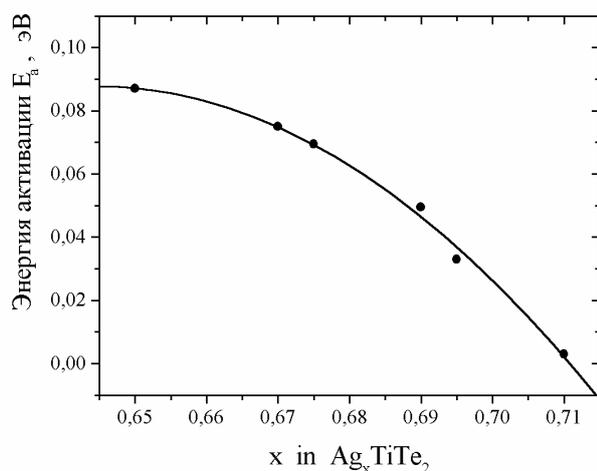


Рисунок 25.4.

Концентрационная зависимость энергии активации проводимости ВТ – фазы $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ [47.1]. Точки – экспериментальные значения, линия – аппроксимация лоренцевской кривой.

Таким образом, для описания температурной и концентрационной зависимости химического потенциала электронов требуется в обоих случаях введение четырёх варьируемых параметров: эффективных масс электрона и дырки (m_e и m_p , соответственно), положения зоны локализованных состояний (E_d) и её ширины (Δ). При расчёте минимизировалось расхождение между экспериментальной зависимостью энтропии серебра в $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$, Рис. 23.4. и суммой энтропии электронной подсистемы, рассчитанной с использованием указанных параметров и конфигурационной энтропии ионной подсистемы, вычисленной с учётом того факта, что в ВТ – фазе $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ ионы серебра упорядочены в сверхструктуре $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$.

В модели ВСС не удаётся добиться хорошего согласия экспериментальной и расчётной концентрационных зависимостей энтропии. Не удаётся подобрать значений варьируемых параметров, обеспечивающих возрастание энтропии при $x > 0,73$. Результаты же оптимизации в модели ковалентных центров, приведённые на Рис. 26.4, показывают качественно хорошее согласие с экспериментом. Соответствующие значения варьируемых параметров приведены в Таблице 1.4. Данные, полученные ранее при исследовании электрических свойств Ag_xTiTe_2 позволяют выполнить независимую проверку результатов оптимизации энтропии. Действительно, результаты исследования кинетических свойств [25.4] и положение плазменного края TiTe_2 [63.3] дают согласованное значение средней эффективной массы носителей заряда – 1,5 массы

свободного электрона. Сумма максимальной энергии активации проводимости (0,12 эВ) и величины перекрытия валентной зоны и зоны проводимости TTe_2 , позволяют оценить положение зоны локализованных состояний относительно дна зоны проводимости $\sim 0,75$ эВ. Температура диэлектризации $\text{Ag}_{0,65}\text{TiTe}_2$, связывающаяся с вымораживанием носителей, и составляющая 80 К, позволяет оценить характерную ширину зоны локализованных состояний $\Delta \approx kT = 0,07$ эВ.

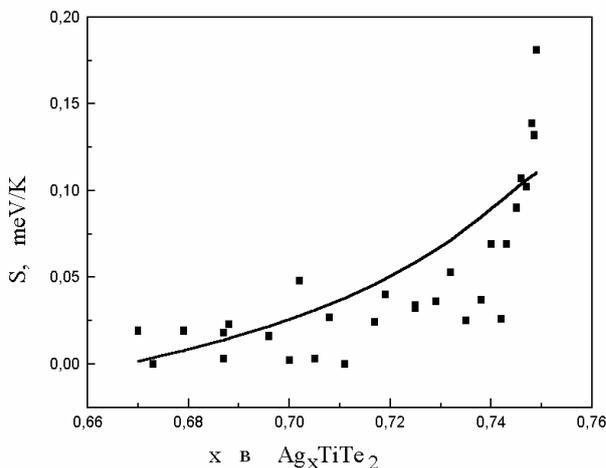


Рисунок 26.4.

Концентрационная зависимость энтропии VT-фазы $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$. Точки – эксперимент, линия – расчётная зависимость, являющаяся суммой энтропии электронов и конфигурационной энтропии [48.1].

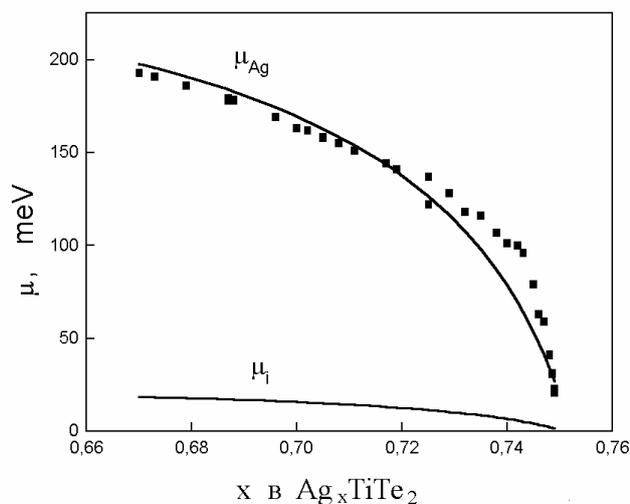


Рисунок 27.4.

Концентрационная зависимость химического потенциала атомов серебра в VT – фазе $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ (μ_{Ag}) [48.1]. Точки – эксперимент, линия – расчётная зависимость, полученная суммированием электронного вклада, рассчитанного с использованием параметров из Таблицы 1.4. и ионного вклада. Нижняя линия (μ_i) – зависимость химического потенциала ионов серебра в приближении модели РШТ.

Полученные при моделировании энтропии результаты позволяют рассчитать и зависимость химического потенциала атомов серебра в VT – фазе $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$. Для этого можно воспользоваться значениями параметров спектра электронов, полученных из оптимизации энтропии и уточнить параметры взаимодействия ионной подсистемы. Поскольку увеличение содержания серебра приводит к уменьшению межслоевого расстояния, то подход, развитый для Ag_xTiS_2 не применим. Приходится ограничиться простым приближением решёточного газа, энтальпия которого описывается формулой (26.4). В то же время, этот подход кажется вполне

разумным, учитывая близость зависимости $H(x)$ к линейной, в соответствии с моделью РГ. Результаты оптимизации показаны на Рис. 27.4. Полученные значения параметров взаимодействия в ионной подсистеме составили: $\varepsilon_0 = 0,218$ эВ; $\lambda/2 = -0,288$ эВ. То, обстоятельство, что полученное значение ε_0 для Ag_xTiTe_2 более чем на порядок меньше аналогичной величины для Ag_xTiS_2 можно, как кажется, объяснить различным характером взаимодействия внедряемого иона с решёткой матрицей. Ясно, что выигрыш в энергии, возникающий при попадании иона в окружение халькогена, в случае Ag_xTiTe_2 должен быть уменьшен на величину работы по деформации решётки типа сжатия вдоль оси c . Уменьшение же значения $\lambda/2$ можно объяснить возрастанием эффективности экранировки кулоновского отталкивания ионов между собой при локализации электронов проводимости.

Таблица (1.4.).

Значения параметров, полученных при оптимизации энтропии ВТ – фазы $Ag_{3/4}TiTe_2$ в рамках модели поляронов вместе с независимыми экспериментальными данными [48.1].

Параметры	Расчёт	Эксперимент
m_e/m_0	0,1	$\frac{m_e + m_p}{2} = 1,5$ [de Voer+ All-1]
m_p/m_0	0,29	
E_d , эВ	0,72 – 0,77	0,75 [All-1+de Voer]
Δ , эВ	0,006 – 0,01	0,007 [All-1]

Таким образом, результаты моделирования термодинамических функций Ag_xTiTe_2 заставляют остановиться на поляронном механизме локализации носителей заряда.

4.3.3.3.1. Температурная зависимость степени локализации поляронов и её влияние на фазовую диаграмму Ag_xTiTe_2 .

Характерной особенностью поляронного состояния носителей заряда является температурная зависимость их степени локализации и связанной с этим степени искажения. Для Ag_xTiTe_2 искажение, связанное с локализацией электронов проводимости, имеет форму сжатия решётки в направлении c . Тогда можно ожидать, что модельные расчёты термодинамических функций, выполненные в предположении узости поляронной зоны и близости её к уровню Ферми, не будут справедливы за пределом области температур, где локализация электронов проводимости

и, соответствующее ему искажение решётки, достаточно велики. В частности, для $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ наблюдаемая при охлаждении ВТ – фазы ниже 150°C делокализация носителей как раз и соответствует такому переходу. Представляется любопытным проследить за эволюцией искажения решётки, сопровождающего такое изменение степени локализации носителей заряда.

Температурные зависимости дифракционной картины порошковых образцов Ag_xTiTe_2 [27.4], приведённые на Рис. 28.4., свидетельствуют о том, что охлаждение ниже температуры делокализации носителей в ВТ – фазе $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ приводит к распаду фазы $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$, и частичному разупорядочению $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$. При этом вблизи температуры $T = 150^\circ\text{C}$ наблюдается минимум объёма элементарной ячейки, вызванный как раз изменением параметра c_0 , см. Рис. 29.4. Это обстоятельство, а также совпадение температур перехода для фаз с сильно отличающимся содержанием серебра, позволяет связать этот переход с изменением локального состояния атомов. Концентрационная зависимость параметров решётки при комнатной температуре, приведённая на Рис. 30.4., демонстрирует гладкую монотонную зависимость. Причем зависимость параметра $c_0(x)$ близка к линейной. Это обстоятельство указывает, с одной стороны, на однофазность материала при комнатной температуре во всём интервале концентраций серебра от 0 до 0,75, а с другой стороны на то обстоятельство, что внедрение каждого атома серебра приводит к одинаковому искажению решётки. Излом на зависимости параметра a_0 вблизи $x = 0,6$ можно объяснить изменением упорядочения серебра с $a_0 \times a_0 \sqrt{3} \times c_0$ при $x < 0,57$ на $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$ при $x > 0,65$ (см. Рис. 19.1 Главы 1). Таким образом, даже существенное изменение концентрации серебра и, вызванное эти изменение в интенсивности взаимодействия в серебряной подрешётке не приводят к сколько-нибудь заметным изменениям во взаимодействии серебра с решёткой-матрицей. Представляется, что столь локальное взаимодействие может быть лишь следствием изменения состояния атомов титана, координированных серебром в полном соответствии с выводом о поляронной природе носителей заряда. Это позволяет понять причину наблюдаемого упорядочения атомов серебра при нагреве – вызываемая этим локализация носителей на атомах титана, координированных серебром приводит к усилению кулоновского отталкивания не между ионами серебра, но между атомами титана, ими координированными, точнее между центрами Ti-Ag-Ti . Следовательно, наблюдаемый переход порядок (при $T > 150^\circ\text{C}$) – беспорядок (при $T < 150^\circ\text{C}$) есть не что иное, как упорядочение поляронов.

Поскольку энергия связи полярона, определяющая степень его локализации, связана с величиной деформации (см. формулу (5.4)), то ясно, что совпадение температур минимальной проводимости (максимальной степени локализации поляронов) и минимума на температурной зависимости объёма элементарной ячейки не является случайным. Эту температуру можно отождествить с точкой коллапса поляронной зоны.

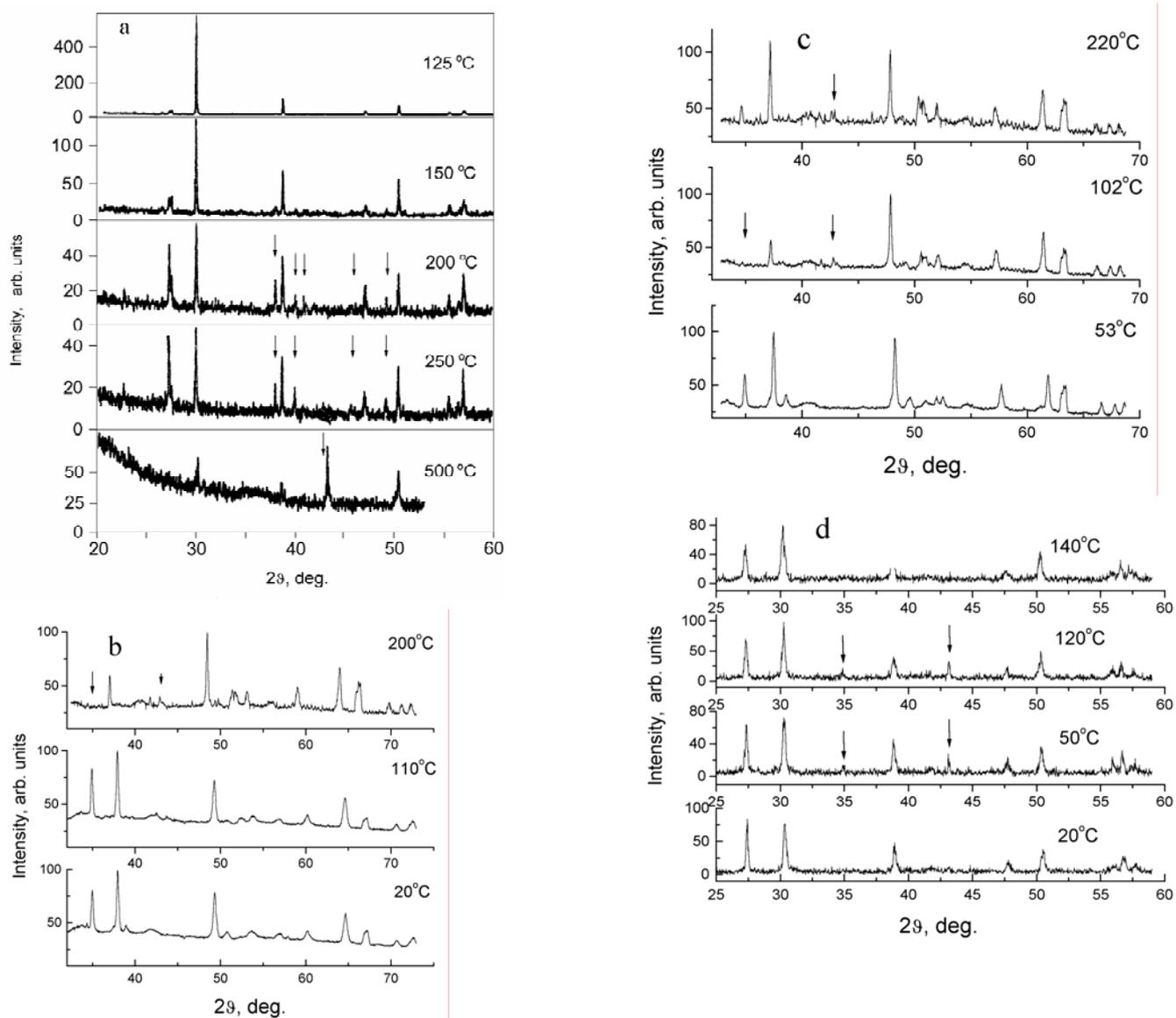


Рисунок 28.4.

Порошковые рентгенограммы Ag_xTiTe_2 , снятые при температурах выше и ниже точки локализации электронов проводимости ($150^\circ C$) [27.4]; а – $x = 0,57$; б – $x = 0,65$; в – $x = 0,75$; д – $x = 0,30$. Стрелками показаны области углов, в которых наблюдается появление/исчезновение линий при изменении температуры.

Учитывая принципиальную важность этих данных, обсудим подробнее результаты структурных исследований [27.1] Рентгенструктурный анализ образца состава $Ag_{0.57}TiTe_2$ выполнен на дифрактометре STOE (Cu $K_{\alpha 1}$ -излучение, Ge-монокроматор, трансмиссионная мода, 5° -линейный позиционно-чувствительный детектор, интервал углов $2\theta = 2 \div 80^\circ$). Образец помещали в вакуумированный капилляр диаметром 1 мм и проводили съемку в высокотемпературной камере.

Образцы $\text{Ag}_{0.30}\text{TiTe}_2$ и $\text{Ag}_{0.55}\text{TiTe}_2$ исследовали с помощью высокотемпературной камеры ГПВТ-1500 в вакууме до 10^{-4} торр. на рентгеновском аппарате ДРОН-3,0 (Cu K_α -излучение, Ni-фильтр, диапазон углов $2\theta = 22 \div 60^\circ$). Для образцов $\text{Ag}_{0.65}\text{TiTe}_2$ и $\text{Ag}_{0.75}\text{TiTe}_2$ высокотемпературную рентгенографию проводили в синхротронном излучении с применением высокотемпературной камеры ГПВТ-1500, позиционно-чувствительного детектора, монохроматора, позволявшего получить длину волны СИ $\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$, в диапазоне межплоскостных расстояний $d = 1.6 \div 3.6 \text{ \AA}$ (ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН). Выдержка перед съемкой в каждом случае при требуемой температуре составляла 30 минут.

Данные для всех образцов, будучи полученными с использованием разной аппаратуры и различной длины волны излучения, тем не менее демонстрируют общие характерные детали температурной эволюции, что говорит о сопоставимости этих результатов и независимости от условий съёмки.

Для образца $\text{Ag}_{0.3}\text{TiTe}_2$ можно видеть, что нагрев приводит к появлению дополнительных линий, соответствующих сверхструктуре $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$ (фаза со структурой типа « $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ »), наблюдающихся в интервале температур $50 - 130^\circ\text{C}$ и исчезающих при дальнейшем нагреве. Повторение циклов нагрев/охлаждение показывает, что переход упорядочение/разупорядочение является обратимым, хотя и требует длительной выдержки (около недели) образца при комнатной температуре. Температурная зависимость параметров решётки демонстрирует сильный разброс результатов в области существования упорядочения, связанный с резким возрастанием ширины линий в этом температурном интервале. Связанная с этим низкая точность рентгенографических данных не позволяет определить, соответствуют ли дополнительные рефлексы выпадению другой фазы или упорядочению серебра в пределах всего образца. Последнее, впрочем, представляется более вероятным, поскольку формирование сверхструктуры $2a_0 \times 2a_0$, в случае заполнения интеркалантом октаэдрического набора позиций вДВ-щели, см. Рис. 23.1., возможно при содержании серебра $x = 0,25$, см. Рис. 23.1, близком к содержанию серебра в данном образце. С другой стороны, согласно электрохимическим данным, материал является двухфазным при нагревании выше 150°C . Поскольку локализация электронов проводимости при нагреве приводит не только к увеличению вклада электронной подсистемы в общие термодинамические функции, но и к усилению кулоновского отталкивания между центрами локализации, связанными с интеркалированным серебром, то можно предположить, что существует температурный интервал, в котором локализация уже достаточна для упорядочения этих центров, но недостаточна для распада фазы по механизму поляронных неустойчивостей, которые будут обсуждены позже.

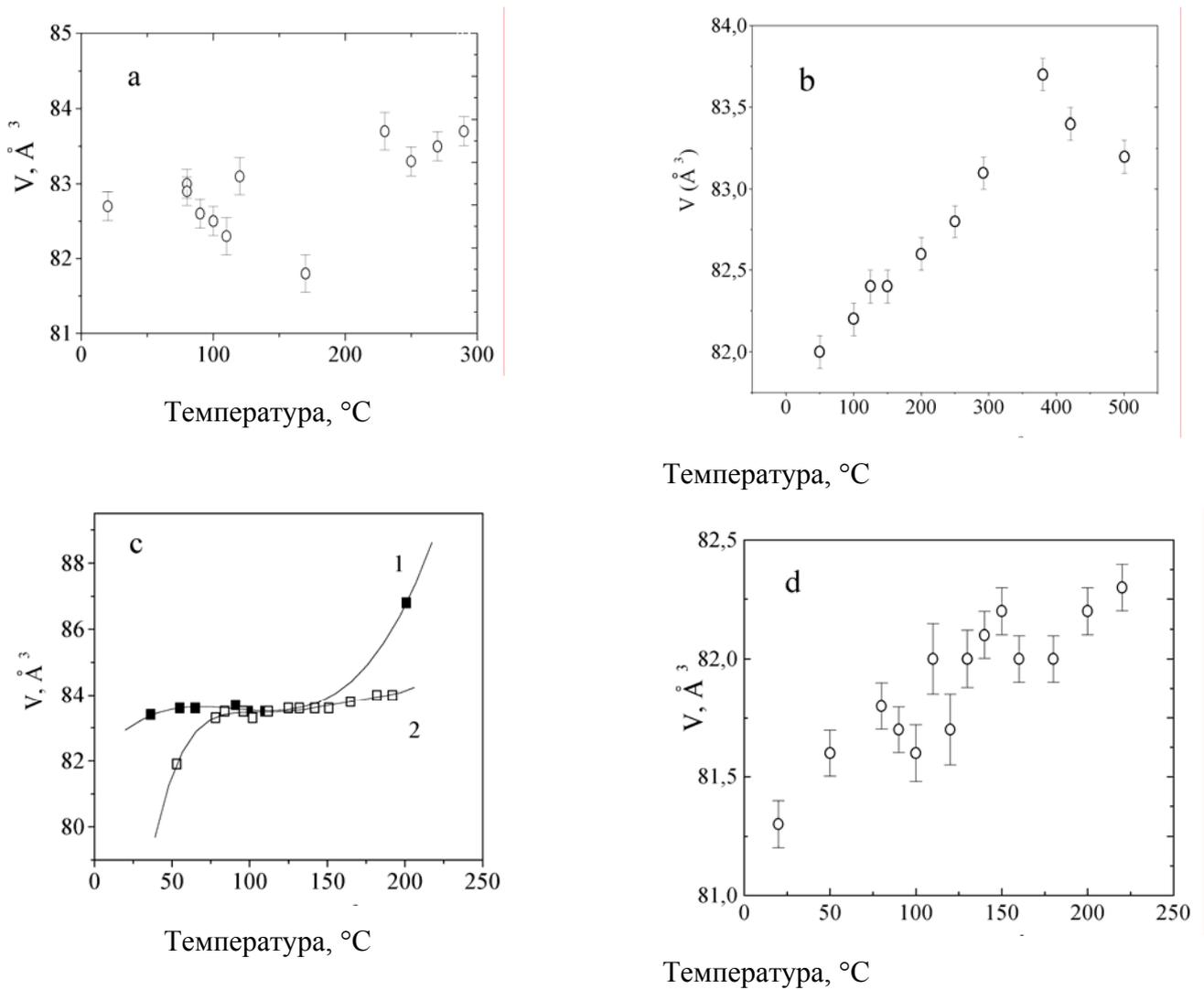


Рисунок 29.4.

Температурные зависимости объёма элементарной ячейки Ag_xTiTe_2 без учёта кратного увеличения параметров, рассчитанные по температурным зависимостям параметров решётки для следующих составов: а – $x = 0,55$; б – $x = 0,57$; в – $x = 0,65$ и $0,75$; д – $x = 0,30$ [27.4].

В образце $\text{Ag}_{0,55}\text{TiTe}_2$ сверхструктурные линии, соответствующие упорядочению $a_0 \times a_0 \sqrt{3} \times c_0$ наблюдаются уже при комнатной температуре. С другой стороны, величины параметров решётки этого образца хорошо ложатся на концентрационную зависимость. Это означает, что наличие упорядочения есть результат скорее недостаточной выдержки образца при комнатной температуре, чем устойчивости этой сверхструктуры. Вблизи температуры $100 - 110^\circ\text{C}$ в этом образце, также как и в $\text{Ag}_{0,3}\text{TiTe}_2$, наблюдается резкое появление линий, индицируемых как соответствующих сверхструктуре $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$, и исчезающих при дальнейшем нагреве. При нагреве выше 120°C наблюдается только наличие линий от сверхструктуры $a_0 \times a_0 \sqrt{3} \times c_0$

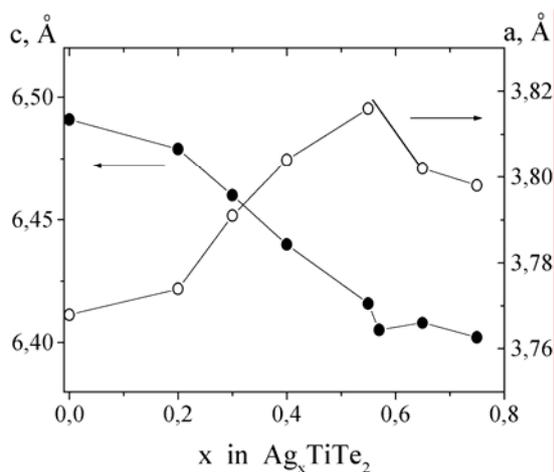


Рисунок 30.4.

Концентрационные зависимости постоянных решетки Ag_xTiTe_2 от содержания серебра при комнатной температуре и без учёта кратного увеличения параметров a_0 вследствие упорядочения серебра при $x > 0,65$.

(фаза « $Ag_{1/2}TiTe_2$ », Рис. 21.1.) в полном соответствии с высокотемпературной частью фазовой диаграммы.

В образце $Ag_{0,57}TiTe_2$, при комнатной температуре не наблюдается линий, отличных от линий $TiTe_2$. Это хорошо согласуется с данными для $Ag_{0,3}TiTe_2$ и подчёркивает то, что наличие сверхструктуры в $Ag_{0,57}TiTe_2$ является скорее всего артефактом, а также указывает на то, что при комнатной температуре упорядочение серебра может быть обеспечено только ион-ионным взаимодействием.

Возникновение сверхструктурных линий в $Ag_{0,57}TiTe_2$ наблюдается при нагреве до примерно такой же температуры, как и для остальных образцов, однако, дальнейшая эволюция структуры гораздо сложнее. В полном согласии с высокотемпературной фазовой диаграммой, при нагреве до $150^{\circ}C$ наблюдается появление линий сверхструктуры $a_0 \times a_0 \sqrt{3} \times c_0$ (фаза « $Ag_{1/2}TiTe_2$ », Рис. 21.1.). При дальнейшем нагреве выше температуры $300^{\circ}C$, в дополнение к этим линиям появляются линии, соответствующие сверхструктуре $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$, (фаза « $Ag_{3/4}TiTe_2$ », Рис. 21.1.). Это соответствует попаданию в область смеси фаз « $Ag_{1/2}TiTe_2$ » и « $Ag_{3/4}TiTe_2$ », в согласии с фазовой диаграммой. Затем, при нагреве до $400^{\circ}C$, наблюдается исчезновение линий фазы « $Ag_{1/2}TiTe_2$ », что соответствует переходу в однофазную область фазы « $Ag_{3/4}TiTe_2$ ». Линии этой фазы остаются устойчивы вплоть до самых высоких исследованных температур, подвергаясь лишь постепенному тепловому размытию.

В образце $Ag_{0,65}TiTe_2$ сверхструктурные линии, индицирующиеся в предположении сверхструктуры $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$ наблюдаются уже при комнатной температуре. Тем не менее, нагрев до $130^{\circ}C$ приводит к структурному изменению, связанному с ослаблением рефлекса (002), окончательно исчезающего при $200^{\circ}C$. Это может свидетельствовать о смене упорядочения с $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$ на $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ при сохранении исходной пространственной группы $P\bar{3}m1$. По видимому, такой переход может быть связан с ориентационным упорядочением плоских сеток $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$ в последовательности «АВАВАВ», где А и В – один из четырёх возможных наборов

вакантных окта- позиций, упорядоченных в мотиве $2a_0 \times 2a_0$. Эта же тенденция наблюдается для образцов $\text{Ag}_{0,57}\text{TiTe}_2$ выше 400°C и для $\text{Ag}_{0,75}\text{TiTe}_2$ в ограниченном интервале температур вблизи 100°C (Рис. 23.1.).

На температурной зависимости объема элементарной ячейки образцов с содержанием серебра $x = 0,65$ и $0,75$ наблюдается небольшой минимум при температуре $T \sim 120^\circ\text{C}$, соответствующей возникновению упорядочения с удвоением периода c_0 . Для образца с $x = 0,57$ выше температуры упорядочения наблюдается уменьшение объема с ростом температуры. Образец с $x = 0,55$ демонстрирует минимум на температурной зависимости объема элементарной ячейки при $T \sim 170^\circ\text{C}$. Поскольку образование поляронов в интеркалатных материалах на основе дихалькогенидов титана обычно сопровождается сжатием решётки, то совпадение температур, соответствующих минимуму объема, диэлектризации материала и возникновения упорядочения подтверждают предположение о поляронной природе последнего. Отсутствие аномалий такого рода на аналогичных зависимостях для образца с меньшим содержанием серебра ($x = 0,33$) может быть связано с распадом на фазы, отличающиеся содержанием серебра, что приводит к большой ширине рентгеновских линий и существенно ухудшает точность определения параметров.

То обстоятельство, что для фазы « $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ » упорядочение серебра наблюдается уже при комнатной температуре и не разрушается при делокализации электронов, указывает на то, что ион-ионное отталкивание вносит свой вклад во взаимодействия в подрешётке серебра и при достаточно большой концентрации интеркаланта становится существенным. Однако, наблюдающиеся структурные аномалии, сопровождающие коллапс поляронной зоны, свидетельствует о том, что наблюдаемая картина есть сумма как собственно ион-ионного, так и полярон - поляронного взаимодействий.

4.3.3.3.2. Термическая устойчивость упорядоченных фаз Ag_xTiTe_2

Фазовая диаграмма ВТ - Ag_xTiTe_2 демонстрирует любопытную особенность: при температурах, выше температуры коллапса поляронной зоны (КПЗ) устойчивыми оказываются только фазы с содержанием серебра не меньше критического – $x = 0,55$. Как следует из сравнения концентрационной зависимости параметров решётки при комнатной температуре и зависимости $E(x)$ при $T > 150^\circ\text{C}$, материал с содержанием серебра $0 < x < 0,55$ при нагреве распадается на исходный TiTe_2 и $\text{Ag}_{0,55}\text{TiTe}_2$. Встаёт естественный вопрос о причине неустойчивости фаз с содержанием серебра ниже критического. То обстоятельство, что серебро в фазе $\text{Ag}_{0,55}\text{TiTe}_2$ упорядочено, указывает на отталкивание в его подрешётке. Стало быть, ион - ионное (или полярон - поляронное) взаимодействие не могут быть причиной существования критической концентрации

серебра, такой что при меньшем его содержании однородное состояние материала невозможно. Ясно, что в случае чисто отталкивательного взаимодействия должен наблюдаться неупорядоченный твёрдый раствор, переходящий в упорядоченные фазы при росте концентрации интеркаланта. Распад же на фазы с повышенным и пониженным содержанием интеркаланта требует наличия притягательного взаимодействия в подрешётке интеркаланта, причём его интенсивность должна быть существенно выше обычного отталкивания. В принципе, минимум свободной энергии, необходимый для устойчивости фазы $\text{Ag}_{0,55}\text{TiTe}_2$ может быть связан с образованием щели на уровне Ферми вследствие упорядочения серебра. Такого типа переход может быть аналогичен Пайерлсовскому, когда снижение свободной энергии достигается расщеплением частично заполненной зоны с понижением энергии заполненной её части [28.4]. Как правило, такие переходы являются следствием электрон-фононного взаимодействия и неустойчивости частично заполненных зон в низкоразмерных соединениях. Однако, в настоящем случае, такой переход, может быть побочным следствием усиления отталкивания в подрешётке интеркаланта вследствие локализации электронов, приводящего к упорядочению примеси и, как следствие модулирующего поверхность Ферми новым потенциалом. Наблюдаемую активационную зависимость проводимости следует, в этом случае, считать не щелью подвижности, как это было сделано в Главе 3, а щелью плотности состояний. Однако, открытие щели плотности состояний на уровне Ферми должно приводить к уменьшению вклада носителей заряда в термодинамические функции, так, что основной вклад в них будет вносить ионная подсистема. Это, как только что было продемонстрировано, не соответствует действительности. Таким образом, простые подходы оказываются не в состоянии объяснить существование концентрационной границы устойчивости материала с поляронным типом носителей заряда.

Объяснение этого было сделано в работе [29.4]. Суть его сводится к тому, что изменение плотности состояний при коллапсе поляронной зоны само по себе накладывает ограничения на возможность существования однородного состояния материала. Для того чтобы это продемонстрировать следует вычислить концентрационную зависимость химического потенциала электронов в локализованном и делокализованном состояниях, отличающихся шириной поляронной зоны. Разность этих величин определяет изменение свободной энергии подсистемы носителей заряда при КПЗ. Воспользовавшись формулами (27.4)–(30.4) и выполнив описанные вычисления при значениях параметра $\Delta = 2\text{эВ}$ и $0,001\text{эВ}$, соответствующих ширине примесной (поляронной) зоны в делокализованном ($T < 150^\circ\text{C}$) и локализованном ($T > 150^\circ\text{C}$) состояниях, соответственно, можно получить зависимость $\Delta\mu_e$ - изменения химического потенциала подсистемы носителей заряда при КПЗ. Полученная таким образом зависимость показана на Рис. 31.4. Видно, что в зависимости от степени заполнения поляронной зоны можно наблюдать как положительное, так и отрицательное изменение $\Delta\mu_e$ при КПЗ. Знак $\Delta\mu_e$ определён так, что

положительное значение соответствует уменьшению свободной энергии при КПЗ, а отрицательное её возрастанию. Поскольку, по определению $\frac{\partial \mu}{\partial T} = S$, то знак $\Delta \mu_e$ определяет знак энтропии процесса КПЗ. Таким образом, в области:

$$\Delta \mu_e = \mu - E_p < 0 \quad (31.4)$$

энтропия процесса отрицательна. Ясно, что это противоречит второму началу термодинамики. Следовательно, если нет других вкладов, компенсирующих электронную часть общей энтропии, то процесс КПЗ в этой области концентраций электронов, оказывается невозможен. То есть, фаза, обладающая заполнением поляронной зоны, отвечающему условию (31.4) не может обеспечить локализацию носителей в виде поляронов. Что, вероятно, и определяет отсутствие на фазовой диаграмме фаз с локализованными поляронами при концентрации носителей меньше критической. Понять смысл ограничения (31.4) можно из следующих соображений [30.4]. Пусть поляронная зона заполнена как это показано на Рис. 32.4., то есть больше, чем наполовину. Тогда локализация поляронов, приводя к уменьшению её ширины, сопровождается понижением уровня Ферми. Этот выигрыш в свободной энергии и может служить движущей силой процесса локализации. В случае же заполнения поляронной зоны менее, чем наполовину, как показано на Рис. 33.4., ситуация должна быть симметрична – КПЗ приводит к возрастанию свободной энергии, энтропия процесса отрицательна и он невозможен. Таким образом, условие $\mu - E_p = 0$ определяет границу устойчивости фазы при локализации поляронов. В случае такого заполнения смещение уровня Ферми при КПЗ будет отсутствовать. Ясно, что точное совпадение середины поляронной зоны и уровня Ферми будет определять границу устойчивости только в случае отсутствия других вкладов в энтропию системы – ионного (конфигурационного и вибрационного) и электронного от электронов в других зонах. Что касается зонного электронного вклада, то он, вероятно, должен быть принят пренебрежимо малым в силу уже изложенных соображений о малости плотности состояний в «нормальных» не поляронных зонах. Ионный вклад так же мал по сравнению с поляронным, см. Рис. 23.4. Любопытно заметить, однако, что поскольку локализация приводит к упорядочению в подрешётке серебра (поляронов), то КПЗ приводит к уменьшению конфигурационной энтропии. Влияние этого фактора может сказываться на сдвиге границы устойчивости в область большего заполнения поляронной зоны, поскольку при выполнении условия $\mu - E_p = 0$ общее изменение энтропии может оказаться ещё отрицательным. Что же касается вибрационного вклада, то, как показано в [2.4], изменение степени локализации поляронов не должно оказывать влияния на частоты колебаний локального окружения и, следовательно, не должно изменять вибрационную энтропию, см. формулу (20.4). То обстоятельство, что границей устойчивости в системе Ag_xTiTe_2 является материал с $x = 0,55$,

близким к внедрению 0,5 электрона на формульную единицу, хорошо согласуется с приведёнными рассуждениями. При этом вместимость поляронной зоны должна быть принята равной 1 электрон на формульную единицу. Такой ёмкости можно достичь либо в случае спиновой поляризации поляронных состояний, либо в случае сильного Хаббардовского отталкивания, также приводящего к возможности существования только одного электрона на каждом узле. Отсутствие магнитных моментов заставляет отвергнуть первое предположение. Второе же кажется вполне реальным, учитывая сильное отталкивание поляронов, приводящее к их упорядочению. Отклонение от правильного значения $x = 0,5$ можно связать как с влиянием конфигурационного вклада, так и с возможностью обмена электронами между поляронной зоной и другими зонами TiTe_2 .

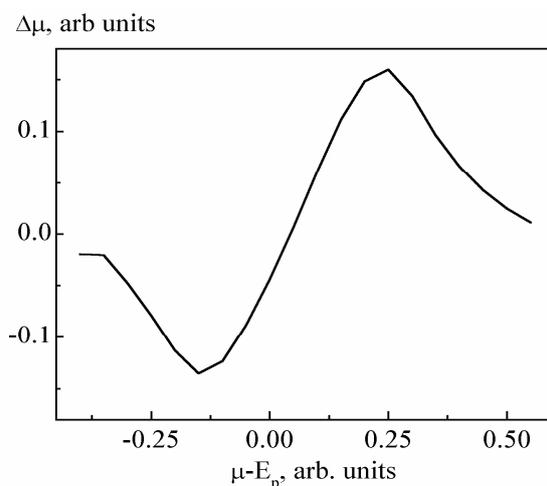


Рисунок 31.4.

Зависимость изменения свободной энергии подсистемы носителей заряда при КПЗ, как функция заполнения поляронной зоны [29.4]. Значение $\mu - E_p = 0$ соответствует попаданию уровня Ферми в середину поляронной зоны. Произвольность выбора ширины поляронной зоны в локализованном и делокализованном состоянии заставляет использовать относительные единицы измерения.

Схему распада однородного материала при нагревании можно, вероятно, изобразить следующим образом, см. Рис. 34.4. Фаза, с заполнением поляронной зоны меньше, чем наполовину распадается на фазу, обогащённую электронами, с положением уровня Ферми, отвечающим условию устойчивости. Увеличить концентрацию электронов можно только сконцентрировав их в части образца. Стало быть, остальной объём образца должен оказаться обеднённым электронами. Уменьшить до нуля проигрыш в свободной энергии можно только опустив уровень Ферми ниже дна поляронной зоны (см. Рис. 34.4.). Следовательно, в обеднённой электронами части образца заполнение поляронной зоны должно быть нулевым. Как следует из

фазовой диаграммы ВТ – Ag_xTiTe_2 этому условию удовлетворяет только исходное соединение – TiTe_2 .

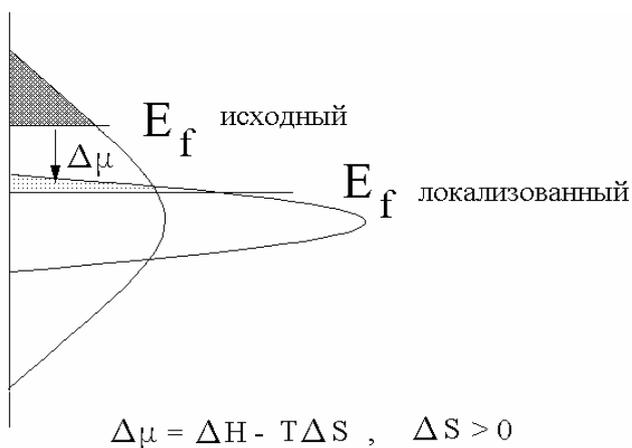


Рисунок 32.4.

Схема КПЗ при заполнении поляронной зоны более, чем наполовину [30.4]. Видно, что Уровень Ферми E_f при этом понижается, обеспечивая выигрыш в свободной энергии и положительность энтропии процесса.

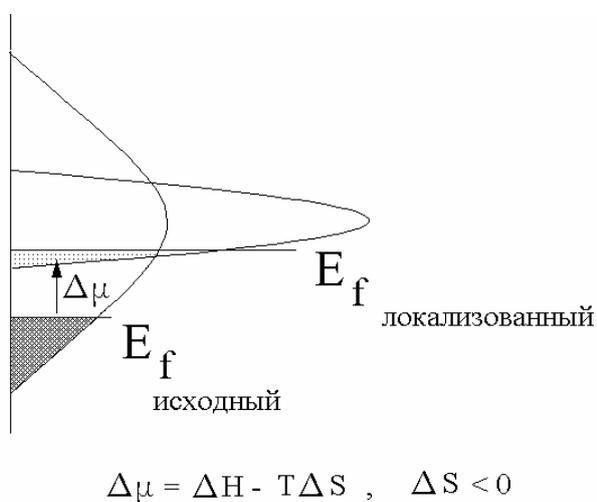


Рисунок 33.4.

Схема КПЗ при заполнении поляронной зоны менее, чем наполовину [30.4]. Видно, что наблюдается увеличение свободной энергии электронов, энтропия процесса отрицательна.

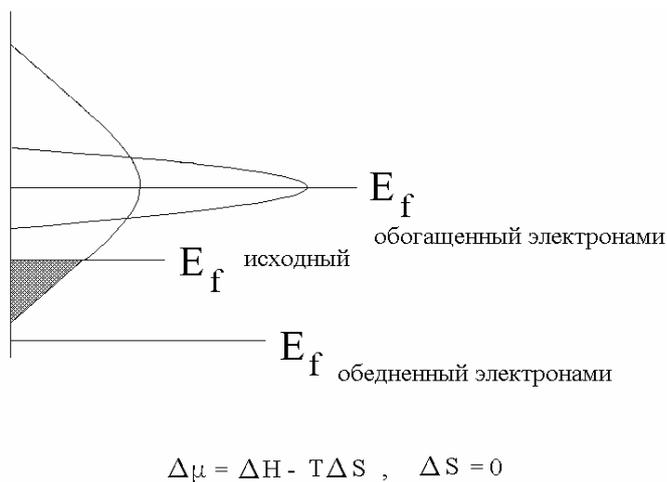


Рисунок 34.4.

Схема распада при КПЗ материала не удовлетворяющего условию устойчивости [30.4]. Материал распадается на фазы обогащенную электронами, так что условие устойчивости для неё выполнено и фазу обедненную электронами, в которой поляроны отсутствуют.

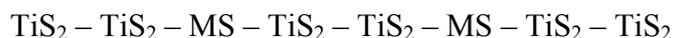
Вероятно, перераспределение не только электронов, но и ионов серебра вызвано необходимостью соблюдения электронейтральности. Об этом, в частности, говорит сильное различие во временах релаксации электронной и ионной подсистем после охлаждения образца.

Если проводимость и термоЭДС принимают равновесные значения после примерно 2 – 5 часов выдержки при комнатной температуре, то полное исчезновение сверхструктурных линий на рентгенограммах требует около недели [27.4]. Вполне возможно, что наблюдавшиеся на рентгенограмме $Ag_{0,3}TiTe_2$ и $Ag_{0,55}TiTe_2$ линии от сверхструктуры $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$ также могут быть следствием возникновения метастабильной сверхструктуры вблизи 150^0 С. Любопытно было бы наблюдать такого рода нестабильности в материале, где отсутствуют подвижные ионы, способные компенсировать перераспределение электронов. Вероятно, это должно приводить к сильному уменьшению размеров областей неоднородностей. Однако, к сожалению, все известные до сих пор интеркалатные материалы, демонстрирующие поляронную нестабильность однородного состояния, обладают достаточно высокой подвижностью интеркалированных ионов вблизи температуры локализации.

Поскольку в модели [29.4] и рассуждениях, приведённых выше, используются только физические параметры – взаимное положение примесной зоны и уровня Ферми, ширина примесной зоны и пр., то можно ожидать универсальности предложенного механизма неустойчивости однородного состояния. Рассмотрим другие системы, где он реализуется.

4.3.3.4. Мисфитные соединения на основе дисульфида титана

Удачным объектом для проверки модели поляронной природы неустойчивости однородного состояния оказываются мисфитные материалы. Это материалы состоят из чередующихся слоёв TiS_2 и моносульфида редкоземельного или переходного металла, см. Рис. 2.3. Структура и основные их особенности описаны в Главе 3. Наибольший интерес представляют материалы, в которых указанные слои упакованы в последовательности:



Приблизительная химическая формула такого материала может быть представлена в виде “ MTi_2S_5 ”. Легко видеть, что в таком материале половина ВдВ –щелей остаётся незаполненной и пригодна для интеркаляции различными металлами. Используя в качестве MS – фрагмента соединения с различной донорной способностью можно задать различную исходную концентрацию электронов проводимости, не изменяя (практически) структуру интеркалируемого промежутка. Таким образом, исследуя фазовые диаграммы материалов с различным положением уровня Ферми относительно поляронной зоны можно однозначно проверить справедливость поляронной модели неустойчивости однородного состояния. Единственная проблема, которая должна быть прежде разрешена состоит в необходимости убедиться в том, что все интеркалированные атомы попадают только в ВдВ – щель, а межслоевые промежутки MS – TiS_2 остаётся недоступны для заполнения. Последнее, вообще говоря, неочевидно. Так в работе [31.4]

при исследовании внедрения лития было найдено, что щель MS – TiS₂ также заполняется литием, как и TiS₂ – TiS₂. Действительно, геометрические размеры обеих щелей достаточно близки. В то же время, при внедрении натрия было обнаружено заполнение только TiS₂ – TiS₂ – промежутков [32.4]. При этом, следует отметить то обстоятельство, что оба эксперимента были выполнены при комнатной температуре, так что время установления равновесия было очень велико. Неясно, является ли результат заполнения MS – TiS₂ промежутков равновесным или же это следствие, неравновесных процессов. Например, таким процессом может быть эксфолиация – диспергирование компактного образца на мономолекулярные частички, состоящие из отдельных слоёв MS – TiS₂, TiS₂ – TiS₂ и пр. Тогда возможна адсорбция лития на всех свободных поверхностях, создающая иллюзию его внедрения между слоями TiS₂ и MS.

Наиболее однозначное решение задачи о размещении атомов интеркаланта было получено на примере системы (PbS)_{1,18}(TiS₂)_n ≈ “PbTi₂S₅” (n = 2) и “PbTiS₃” (n = 1), интеркалированной серебром [33.4]. Электрохимическое внедрение серебра в эти материалы показало, что реакция внедрения в “PbTi₂S₅” является обратимой и максимально растворимое содержание серебра близко к тому, что наблюдается для TiS₂. Кривая титрования показана на Рис. 35.4. и, более подробно, на Рис. 36.4. В то же время, внедрение серебра в “PbTiS₃” приводило к необратимой реакции. На рентгенограммах её продуктов, см. Рис. 38.4, наблюдались линии отдельных составляющих - Ag_xPbTi₂S₅ и PbS. Таким образом, попадание серебра в решётку, содержащую как границы TiS₂ – TiS₂, так и MS – TiS₂, не приводило к разрушению оной, тогда как в случае наличия только границ MS – TiS₂ наблюдалось вытеснение PbS – фрагмента серебром. Промежуток же MS – TiS₂ не заполнялся ни в одном из вариантов.

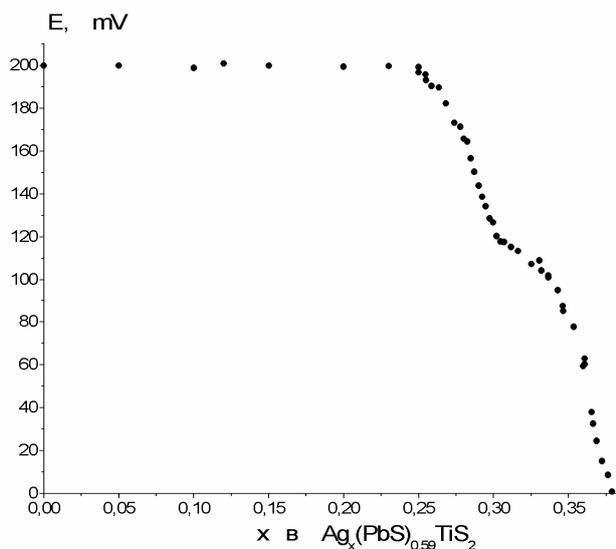


Рисунок 35.4. Общий вид кривой кулонометрического титрования (PbS)_{1,18}(TiS₂)₂ серебром [33.4]. Хорошо видна область «плато» при 0 < x < 0,25, соответствующая области смеси фаз Ag_{0,25}(PbS)_{0,59}TiS₂ и исходного (PbS)_{0,59}TiS₂. При содержании серебра x < 0,25 однородное состояние невозможно.

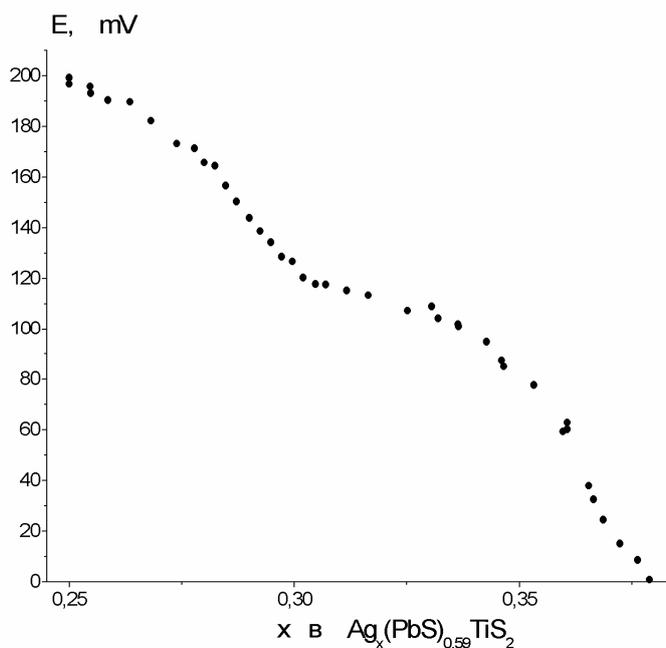


Рис. 36.4.

Кривая кулонометрического титрования $(PbS)_{1,18}(TiS_2)_2$ серебром в диапазоне существования однофазных областей [33.4]. Область содержания серебра $0 < x < 0,25$ соответствует области «плато» и на рисунке не показана.

Как оказалось, внедрение серебра в “ $PbTi_2S_5$ ” приводит к локализации электронов проводимости. Температурная зависимость проводимости, показанная на Рис. 25.3. имеет классический вид U – образной кривой, характерный для случая, когда носителями заряда являются поляроны (см. Рис. 3.4.). При этом ни абсолютная величина проводимости, ни вид её температурной зависимости не изменяются при изменении содержания серебра в пределах однофазных областей. Аналогичная ситуация наблюдалась для фазы $Ag_{1/2}TiTe_2$ и описана в Главе 3. Вероятно, в случае $Ag_xPbTi_2S_5$ следует использовать то же самое объяснение, как и в случае $Ag_{1/2}TiTe_2$ – проводимость осуществляется собственными носителями, концентрация которых не изменяется при интеркаляции; примесные же носители локализованы и при умеренных температурах в проводимости не участвуют. С этим выводом хорошо согласуются и результаты измерения магнитной восприимчивости, приведённые на Рис. 38.4., демонстрирующие появление Кюри - Вейссовского вклада при интеркаляции, увеличивающегося с увеличением концентрации серебра. Попытка связать этот вклад с образованием Ti^{3+} - ионов оказалась безуспешной, поскольку концентрация этих ионов, рассчитанная из величины эффективного магнитного момента, получилась в 2 – 5 раз меньше концентрации внедрённого серебра. Следовательно, источником Кюри - Вейссовского вклада может быть узкая зона, ширина которой сравнима с kT. Наличие такого типа зоны вблизи уровня Ферми как раз и характерно для материалов с поляронным типом носителей заряда.

Структурное исследование, результаты которого суммированы в Таблице 2.4., показывает, что ширина $TiS_2 - TiS_2$ – промежутка уменьшалась при интеркаляции с 17,464 Å до 17,36 Å. Это полностью аналогично поведению материалов с носителями, локализующимися в форме поляронов – Ag_xTiSe_2 , Ag_xTiTe_2 , Fe_xTiSe_2 и пр. и резко отличается от поведения Ag_xTiS_2 как индивидуальной фазы. В последнем случае интеркаляция приводит к увеличению

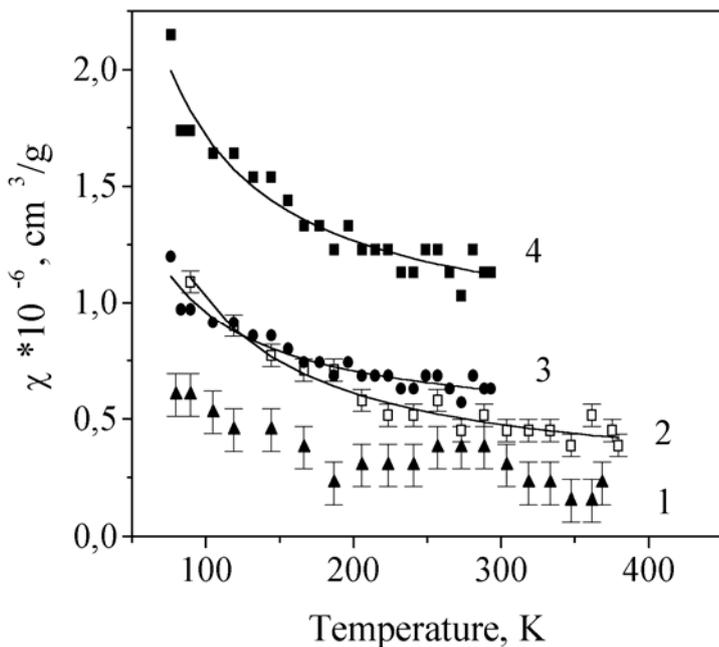


Рис. 37.4.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Ag}_x(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ с различным содержанием серебра: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,25$; 3 – $x = 0,35$ и 4 – $x = 0,38$ [33.4].

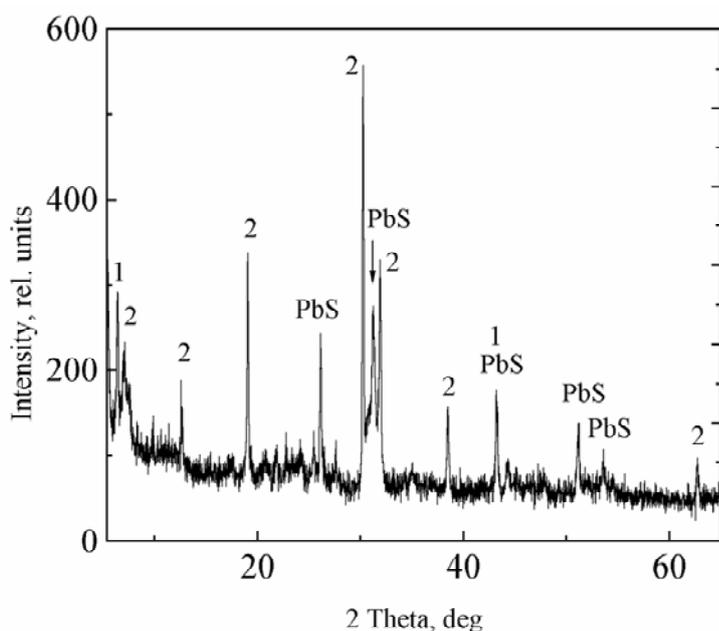


Рисунок 38.4.

Внедрение серебра в $(\text{PbS})_{1.18}\text{TiS}_2$ приводит к появлению на рентгенограмме линий PbS, как индивидуальной фазы и $\text{Ag}_x(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ (2) [33.4]. Линии, обозначенные (1) относятся к исходной фазе $(\text{PbS})_{1.18}\text{TiS}_2$.

параметра c_0 во всей области растворимости серебра. Таким образом, все эти факты позволяют заключить, что внедрение серебра в TiS_2 – фрагмент мисфитного соединения PbTi_2S_5 приводит к образованию поляронов, в отличие от Ag_xTiS_2 , как индивидуального соединения, где носителями являются свободные электроны. Вероятно, это различие связано с более лёгкой деформируемостью решётки в случае PbTi_2S_5 , на что указывают, например, её механические свойства [9.3]. Большая мягкость решётки облегчает формирование искажения и захват им электрона проводимости (см. формулу (7) настоящей Главы).

Что касается влияния внедрения PbS – фрагмента на положение уровня Ферми, то этот вопрос был изучен в работах [6.3 – 8.3, 10.3, 13.3]. Так, в работе [13.3] было выполнено измерение проводимости в пределах базисной плоскости в температурном интервале 4,2 – 300 К. Как

известно, форма температурной зависимости проводимости TiS_2 крайне чувствительна к концентрации носителей заряда. Она описывается законом $\rho \sim \rho_0 T^n$, где n изменяется от 2,3 для наиболее стехиометрических образцов до 1 для материала с наибольшей наблюдавшейся концентрацией носителей заряда [22.2]. Зависимость, полученная для PbTi_2S_5 , приведённая на Рис. 1.3, описывалась тем же законом с $n = 2$ для температурного интервала 4,2 – 140 К и $n = 1,5$ для интервала 140 – 300 К. Такая зависимость соответствует составу $\text{Ti}_{1,05}\text{S}_2$ и наблюдалась ранее в работе [23.2].

Таблица 2.4.

Параметры решётки PbS и TiS_2 , как фрагментов мисфитного соединения $\text{Ag}_x(\text{PbS})_n\text{TiS}_2$ и как индивидуальных соединений, по данным рентгеноструктурных исследований [33.4].

	a, Å	b, Å	c, Å	β
TiS_2 (JSPDS 15-0853)	3.407		5.695	
PbS (JSPDS 5-0592)	5.9362			
$\text{Ag}_{0.25}\text{TiS}_2$ ^[17]	3.416		12.145	
$\text{Ag}_{0.4}\text{TiS}_2$ ^[17]	3.437		6.445	
$(\text{PbS})_{1.18}\text{TiS}_2$ *				
PbS-part	5.800	5.881	11.76	95.28
TiS_2 -part	3.409	5.881	11.76	95.28
$(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ *				
PbS-part	5.761	5.873	17.464	93.62
TiS_2 -part	3.390	5.873	17.464	93.62
$\text{Ag}_{0.25}(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ #	13.717(5)	5.835(4)	17.484(5)	94.33(3)
PbS-part	5.611(3)	5.865(2)	17.49(6)	94.13(6)
$\text{Ag}_{0.25}\text{TiS}_2$ -part	3.387(1)	5.861(4)	17.35(6)	93.85(6)
$\text{Ag}_{0.38}(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ #	13.929(5)	5.824(6)	17.565(5)	94.35(3)
PbS-part	5.631(4)	5.879(3)	17.51(3)	93.9(2)
$\text{Ag}_{0.4}\text{TiS}_2$ -part	3.443(1)	5.845(2)	17.409(4)	94.3(2)

* - данные из работы [8.3].

- данные без уточнения позиций атомов.

Концентрация носителей заряда рассчитанная из постоянной Холла, см. Рис. 2.3., также совпадает с наблюдающейся в этом материале. Таким образом, концентрация носителей заряда и, следовательно, положения уровня Ферми в TiS_2 – фрагменте мисфитного соединения PbTi_2S_5 совпадают, в пределах точности кинетических измерений, со значениями этих величин для TiS_2 в виде индивидуальной фазы.

В работах [34.4, 35.4] было выполнено измерение барической зависимости проводимости PbTi_2S_5 в пределах базисной плоскости монокристаллов. На полученной зависимости наблюдались две характерные особенности, см. Рис. 39.4. Одна, при давлении ~ 2 ГПа, состоит в ступенчатом уменьшении сопротивления. Такое давление соответствует структурному фазовому переходу в PbS как индивидуальном соединении. При этом равновесная при нормальных условиях структура NaCl изменяется на орторомбическую. Вторая аномалия состоит в плавном понижении сопротивления в диапазоне давлений 4 – 6 ГПа. Точно такое же поведение демонстрирует и TiS_2 , как индивидуальная фаза [19.3]. Как показано в работе [11.2], такое поведение не связано со структурными изменениями, а определяется барической зависимостью ширины щели между валентной зоной и зоной проводимости. Таким образом, барическая зависимость сопротивления PbTi_2S_5 позволяет заключить, что состояние структурных фрагментов мисфитного соединения в пределах точности методов не отличается от состояния индивидуальных фаз.

Возникает естественный вопрос – если ни кристаллическая структура, ни электронная не искажаются при вхождении TiS_2 – фрагмента в PbTi_2S_5 , то вообще, можно ли рассматривать этот материал как химическое соединение или же это результат взаимного смачивания индивидуальных веществ - TiS_2 и PbS ?

В последнем случае применение поляронной модели вызывает сомнения, поскольку решающую роль могут играть эффекты наличия развитой поверхности, связанной с большой избыточной свободной энергией. Ответ на этот вопрос получен в работе [36.4], где сравнивалось электрохимическое взаимодействие “ PbTiS_3 ” и PbS , с различными ионами в водном растворе. Известно, что присутствие ионов с меньшей валентностью нежели Pb^{2+} приводит к замещению ими свинца [37.4]. Известно также, что такое замещение приводит к генерации дырки в PbS [38.4]. В то же время эффект замещения отсутствует для “ PbTiS_3 ”. Как было установлено, этот материал не взаимодействует с посторонними ионами при их многократном избытке $\text{K}^+(1000)$, $\text{Ni}^{2+}(300)$, $\text{Co}^{2+}(250)$, $\text{Zn}^{2+}(200)$, $\text{Cu}^{2+}(120)$, $\text{Ag}^+(10)$. В скобках указана избыточная концентрация ионов по сравнению с Pb^{2+} . Следует подчеркнуть, что для PbS , в качестве индивидуального соединения присутствие перечисленных ионов в растворе даже в минимальных определяемых количествах вызывает реакцию замещения [39.4]. Представляется, что подобная затруднённость реакции замещения может быть объяснена затруднённостью генерации дырок в случае “ PbTiS_3 ”. Это, в свою очередь, может быть следствием переноса электронов с PbS –фрагмента на TiS_2 . Однако, как

показано в [40.4], концентрация электронов, которые могут быть перенесены таким образом, определяется шириной области гомогенности PbS и составляет не более 10^{18} см⁻³. На фоне собственной концентрации носителей TiS₂, составляющей $10^{20} - 10^{21}$ см⁻³, в зависимости от дефектности материала, такая добавка, очевидно, лежит за гранью возможности определения кинетическими методами. Таким образом, химическая связь фрагментов PbS и TiS₂ обеспечивается переносом электронов от PbS к TiS₂, однако, величина его пренебрежимо мала. Это позволяет рассматривать PbTi₂S₅ как материал, в котором положение уровня Ферми практически совпадает с тем, что наблюдается для TiS₂.

Существенно иная картина наблюдается при использовании в качестве MS – фрагмента моносulfидов редкоземельных металлов. Как показано во многих работах, обзор которых можно найти в [6.3], в этих материалах наблюдается значительный перенос заряда от MS к TiS₂, составляющий примерно 0,5 электрона на формульную единицу. Такая концентрация электронов примерно соответствует концентрации электронов, вносимых при максимально достижимом содержании серебра в TiS₂. Следовательно, в “MTi₂S₅”, где M – редкоземельный металл, уровень Ферми TiS₂ – фрагмента должен соответствовать существенно бОльшей энергии, нежели в исходном TiS₂, как индивидуальном соединении. Действительно, в [10.3] оценка сдвига уровня Ферми в (CeS)_{1,19}(TiS₂)_n, n = 1, 2, по результатам измерений плазменного края отражения и кинетических свойств даёт величину 0,68 эВ по сравнению с TiS₂, как индивидуальным веществом.

Проверка вышеизложенной модели влияния степени заполнения поляронной зоны на устойчивость однородного состояния материала была выполнена на примере системы Ag – “GdTi₂S₅”. Кривая титрования, приведённая на Рис. 40.4., недвусмысленно указывает на наличие однофазной области вблизи состава x = 0.

Как видно из кривой титрования Ag_xGdTi₂S₅, максимальная растворимая концентрация серебра при температуре 200⁰C составляет примерно x = 0,125 против 0,38 для Ag_xPbTi₂S₅ и 0,44 для Ag_xTiS₂. Разницу в растворимости в случае двух последних материалов можно связать с тем обстоятельством, что в Ag_xPbTi₂S₅ доступными для интеркаляции оказываются только половина ВдВ – щелей (вторая половина занята PbS – фрагментами). Тогда усиление ион-ионного отталкивания, вследствие увеличения внутрислоевой плотности серебра, действительно должно приводить к более быстрому повышению свободной энергии с ростом концентрации серебра. Это и способно, как кажется, обеспечить равновесие с металлическим серебром при меньшей концентрации интеркаланта, нежели в случае Ag_xTiS₂, как индивидуальном соединении. Уменьшение же растворимости в случае Ag_xGdTi₂S₅, по сравнению с изоструктурным материалом Ag_xPbTi₂S₅ можно, вероятно, объяснить только уменьшением концентрации электронов, которые способны принять соединение-хозяин. Это предположение хорошо согласуется с выводом о существенном переносе электронов между GdS и TiS₂ – фрагментами. Разница в величинах

предельных растворимостей растворимостей серебра для $Ag_xPbTi_2S_5$ и $Ag_xGdTi_2S_5$, позволяет определить величину переноса электронов в последнем случае: $0,38 - 0,125 = 0,255$ электрона в расчёте на формульную единицу TiS_2 . Учитывая стехиометрию, это эквивалентно примерно 0,5 электрона в расчёте на формульную единицу GdS , в полном согласии с оценками работы [10.3].

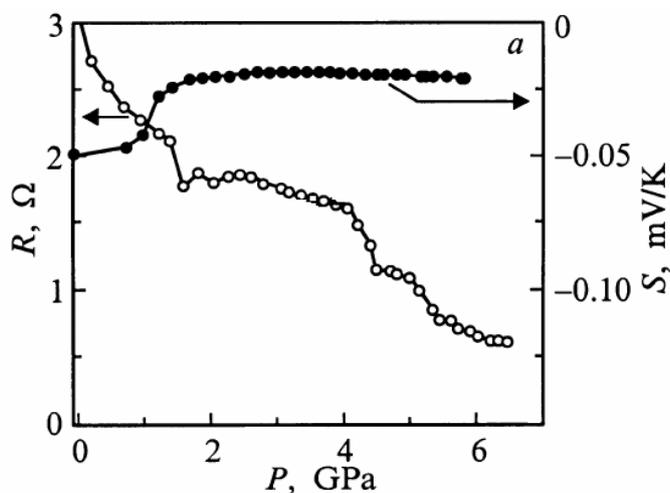


Рисунок 39.4.

Барические зависимости сопротивления и термоЭДС монокристалла $(PbS)_{0,59}TiS_2$ в направлении вдоль плоскости TiS_2 – слоя [34.4].

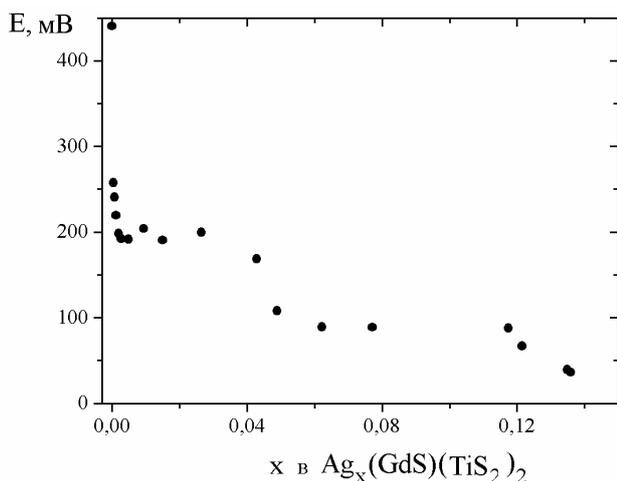


Рисунок 40.4.

Кривая электрохимического титрования $GdTi_2S_5$ серебром. Обращает на себя внимание наличие наклонного участка в области $x \approx 0$. Кроме того, заметно существенное уменьшение предельной растворимости серебра до $x \approx 0,125$ по сравнению с $Ag_xPbTi_2S_5$, ($x \approx 0,38$)

Таким образом, простое увеличение концентрации электронов и, следовательно, увеличение энергии Ферми приводит к стабилизации однородного состояния при малых концентрациях внедрённой примеси. Как это и требует изложенная выше модель.

4.3.3.5. Ag_xTiSe_2

Эта система является промежуточной между Ag_xTiTe_2 , где поляронные неустойчивости играют важную роль в формировании фазовой диаграммы и термодинамике материала и Ag_xTiS_2 , термодинамика которой описывается в рамках обычного ионного приближения. Общий вид концентрационной зависимости удельной свободной энергии растворения серебра в $TiSe_2$ приведен на Рис.18 (см. Главу 1). Рассчитанные по формулам (14.4)-(18.4) концентрационные зависимости термодинамических функций $S(x)$ и $H(x)$ приведены на Рис. 42.4. – 46.4.

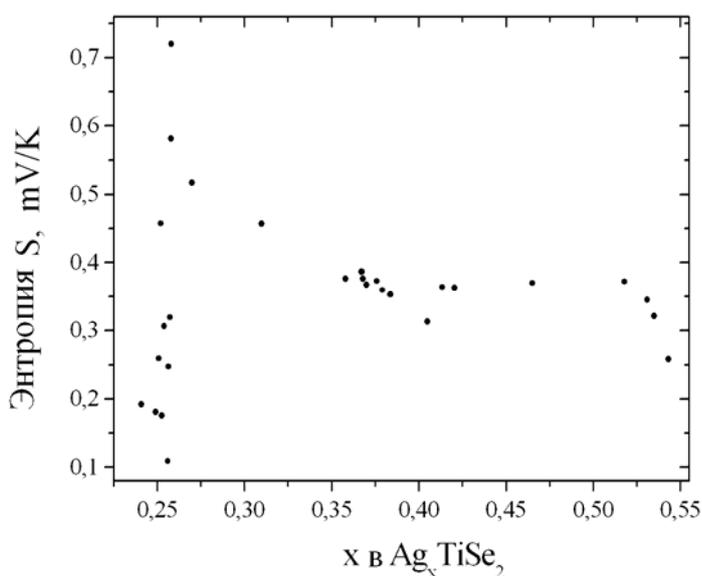


Рисунок 42.4.

Концентрационная зависимость энтропии Ag_xTiSe_2 в интервале температур 150 – 300 °С. Области $x = 0,24 - 0,27$; $0,36 - 0,405$ и $0,52 - 0,54$ соответствуют однофазным областям. Остальное – смесь фаз.

Обращает на себя внимание существенно различное поведение термодинамических функций в фазе $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ и остальных, более богатых серебром фазах. Концентрационная зависимость энтропии атомов серебра в богатых металлом фазах описывается плавными кривыми и может быть приближена формулой (22.4). Единственная проблема, возникающая при этом – невозможность независимой экспериментальной проверки характера разупорядочения, используемого при моделировании конфигурационной энтропии в силу неустойчивости этих фаз при комнатной температуре. В то же время, энтропия фазы $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ демонстрирует немонотонное поведение с минимумом в точке $x = 0,256$.

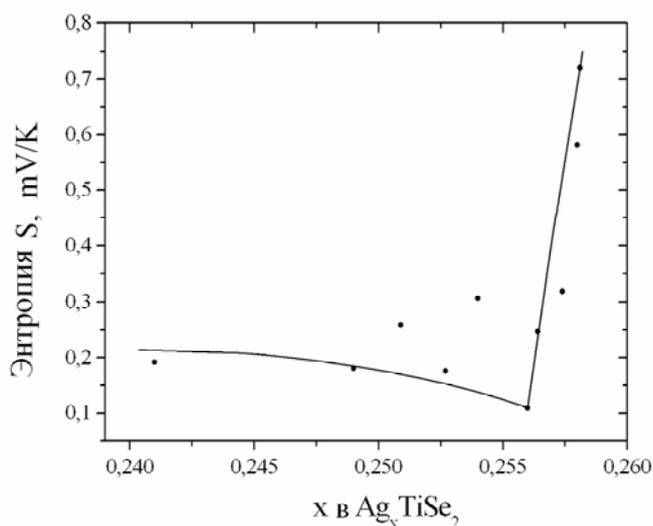


Рисунок 43.4.

Энтропия фазы $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ как функция содержания серебра. Точки – эксперимент, линия проведена на глаз

Близость этого состава к правильному стехиометрическому соединению, достигающемуся при $x = 0,25$, позволяет связать этот минимум с результатом упорядочения ионов серебра и минимумом конфигурационной энтропии в этой точке. Аналогичный вывод следует и из анализа концентрационной зависимости амплитуды диэлектрической аномалии в $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$, приведённого в Главе 3.

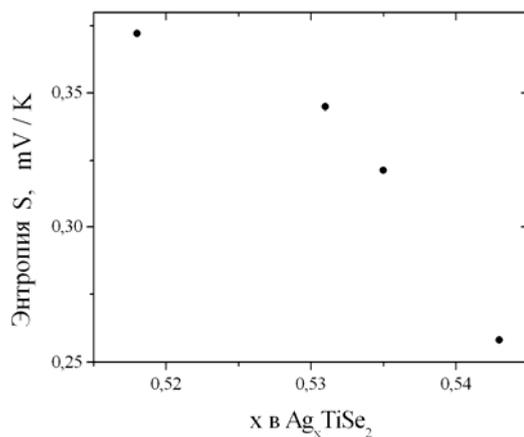
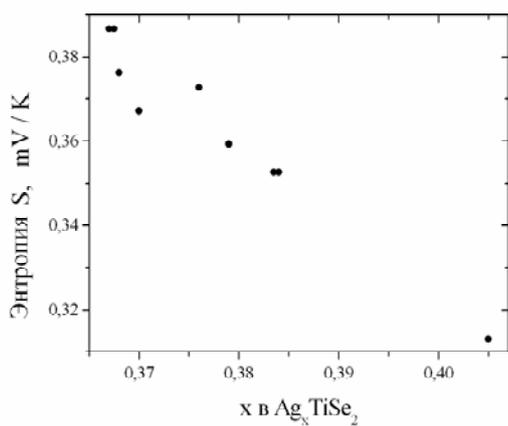


Рисунок 44.4.

Удельная энтропия атома серебра в однофазных областях ($x > 0,25$) Ag_xTiSe_2 .

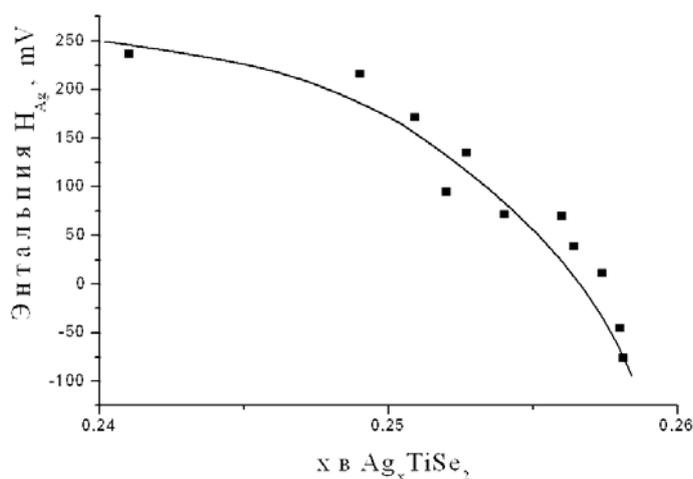


Рисунок 45.4.

Энтальпия серебра в фазе $Ag_{1/4}TiSe_2$. Точки – экспериментальные данные, полученные при температуре $200^{\circ}C$, линия проведена на глаз. Аналогичную зависимость для температуры $300^{\circ}C$ оказалось невозможно получить из-за слишком высокого потенциала ячейки, приводящего к электролизу твердого электролита AgI .

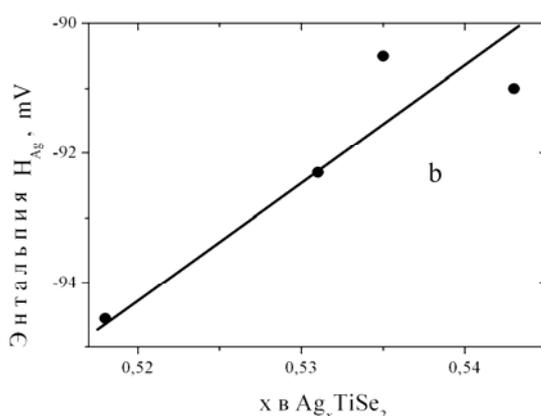
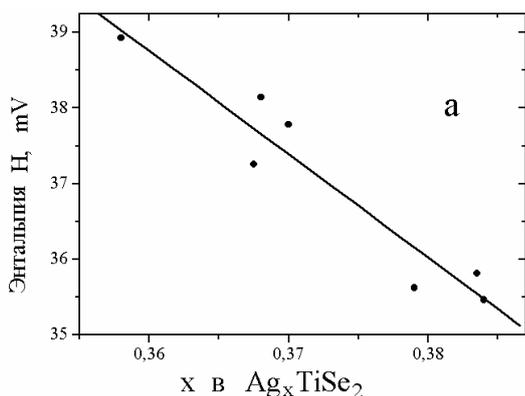


Рисунок 46.4.

Удельная энтальпия серебра в однофазных областях ($x > 0,25$) Ag_xTiSe_2 : а – фаза 2, б – 1.

Таким образом, в отличие от системы $Ag_{1/4}TiTe_2$ в этом материале не удаётся полностью пренебречь ионным вкладом в термодинамические функции. Однако, рост энтропии фазы

$\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ при дальнейшем увеличении содержания серебра также не может быть описан в рамках ионного подхода. Очевидно, что такой рост может быть обеспечен только электронным вкладом. Такой же вид, кривой с максимум наблюдался и для концентрационной зависимости энтропии вблизи края устойчивости однофазного состояния Ag_xTiTe_2 (см. Рис. 20.4.).

Для интерпретации электронного вклада в энтропию можно воспользоваться хорошо развитыми представлениями о поведении электронной теплоёмкости. Общее выражение этой величины имеет вид [41.4]:

$$C_{эл} = \mu\rho(\mu) \frac{d\mu}{dT} + \frac{\pi^2}{3} k^2 T \left[\rho(E) + \mu \frac{d\rho}{dE} \right]_{E=\mu} + O(T^2) =$$

$$\frac{\pi^2}{3} k^2 T \rho(E_F) + \mu\rho(\mu) \left[\frac{d\mu}{dT} + \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{\rho(E)} \frac{d\rho}{dE} \right]_{E=\mu} \quad (32.4)$$

где μ - химический потенциал электронов (энергия Ферми), k - постоянная Больцмана.

Используя общетермодинамические соотношения $\delta Q = TdS$ и $C \equiv \frac{\delta Q}{dT}$ легко получить:

$$C = \frac{TdS}{dT} \quad (33.4)$$

и, следовательно,

$$\frac{dS}{dT} = \frac{C}{T} \quad (34.4)$$

отсюда имеем:

$$S = \int \frac{dS}{dT} dT = \int \frac{C}{T} dT \quad (35.4)$$

Строго говоря, интеграл в формуле (35.4) должен быть определённым, однако, принимая во внимание экспериментально наблюдаемую независимость энтропии от температуры, представляется возможным отказаться от конкретных пределов интегрирования, относя, однако, полученную величину к однофазной области.

Учитывая линейность всех членов формулы (32.4) по температуре, легко видеть, что интегрирование и деление на T взаимно компенсируют друг друга. Однако, если оставить вклады, зависящие от температуры, то результирующая энтропия будет температурно-зависящей. Тогда, температурные зависимости $E(T)$ не будут прямыми линиями, а получат дополнительный квадратичный вклад. Экспериментально этого не наблюдается. Это обстоятельство заставляет ограничиться только температурно-независимым вкладом в формуле (32.4). Тогда электронный вклад в общую энтропию будет:

$$S_{эл} = \mu\rho(\mu) \frac{d\mu}{dT} \quad (36.4)$$

Легко видеть, что эта форма электронной энтропии отличается от использованной при моделировании системы Ag_xTiTe_2 множителем $\mu\rho(\mu)$, прямо пропорциональным плотности состояний на уровне Ферми. В случае постоянства этой величины, использованный ранее подход оказывается совершенно правильным, поскольку энтропия, как и другие термодинамические функции, определяются с точностью до начала отсчёта. В случае же существенного изменения плотности состояний при изменении концентрации примеси, электронный вклад должен отражать плотность состояний, сканируемую уровнем Ферми при изменении концентрации электронов.

Поскольку, согласно критерию устойчивости однофазного состояния при коллапсе поляронной зоны, край области гомогенности x_{min} должен соответствовать максимальной плотности состояний, то дальнейшее увеличение концентрации серебра должно приводить к уменьшению $S_{эл}$. Экспериментальные же данные для Ag_xTiTe_2 и Ag_xTiSe_2 показывают совершенно другое поведение, демонстрирующее рост общей энтропии вблизи x_{min} , вследствие, вероятно, роста $S_{эл}$. Это противоречие легко объяснить, принимая во внимание то, что устойчивость однородного состояния определяется равенством нулю общей энтропии материала, в которую, наряду с электронным, входят также и другие вклады, прежде всего решёточные – вибрационный и конфигурационный. Поскольку эти вклады всегда положительны (в отличие от электронного), то ясно, что они должны сдвигать экспериментально наблюдаемое значение x_{min} в область меньших концентраций электронов.

Действительно, в работе [29.4] была сделана попытка определения параметров спектра носителей заряда в Ag_xTiTe_2 и Ag_xTiSe_2 исходя из критерия устойчивости однородного состояния при коллапсе поляронной зоны в пренебрежении решёточными вкладами в общую энтропию. Суть этой работы сводилась к решению уравнений (27.4) – (30.4) для большой (2 эВ) и малой (0,001 эВ) ширины поляронной зоны Δ , соответствующих состоянию до и после коллапса поляронной зоны. Затем, находилась разность значений химического потенциала электронов, полученных при этих условиях. Полученная разность соответствовала сдвигу уровня Ферми при коллапсе поляронной зоны. Общее решение такой задачи совпадает с изображённым на Рис. 31.4., а для конкретных материалов Ag_xTiTe_2 и Ag_xTiSe_2 результаты показаны на Рис. 47.4.

При этом экспериментально определённые края однофазных областей фаз с минимальным содержанием серебра в системах Ag_xTiTe_2 ($x_{min} = 0,55$) и Ag_xTiSe_2 ($x_{min} = 0,22$) использовались для определения параметров спектра носителей заряда. Полученные величины приведены в Таблице 3.4. вместе с доступными литературными данными. Очевидно удовлетворительное согласие значений эффективных масс носителей заряда для системы Ag_xTiTe_2 и значительное расхождение с литературными данными для Ag_xTiSe_2 . Относительно последнего

можно, однако, отметить, что приведённые результаты были получены для низкотемпературной модификации TiSe_2 в состоянии с Волной Зарядовой Плотности, которая, очевидно, существенно изменяет спектр носителей заряда.

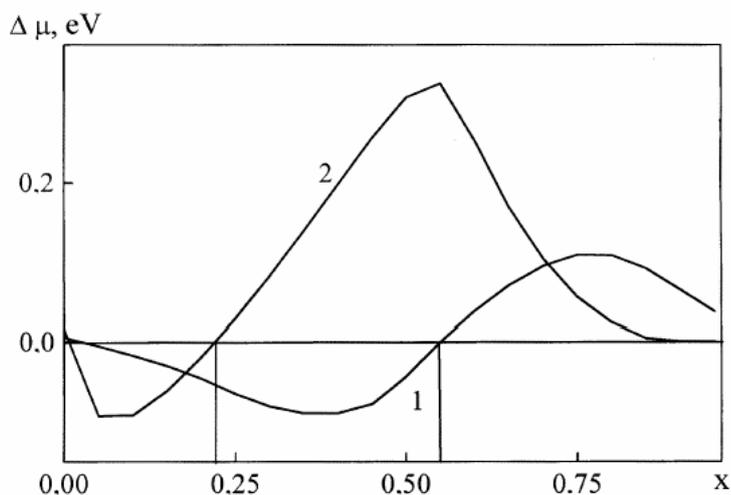


Рисунок 47.4.

Зависимость смещения уровня Ферми при коллапсе поляронной зоны от содержания интеркаланта в Ag_xTiTe_2 (кривая 1) и Ag_xTiSe_2 (кривая 2) [29.4]. Величины x , при которых достигается пересечение кривых с линией $\Delta\mu = 0$, соответствуют минимальной концентрации серебра, обеспечивающей однофазное состояние материала при коллапсе поляронной зоны.

Таким образом, экспериментально наблюдаемое наличие сдвига границы устойчивости однофазного состояния из-за влияния решёточного вклада в общую энтропию материала не оказывает существенного влияния на значения параметров спектра носителей заряда. Вероятно, это обстоятельство может указывать на то, что электронный вклад в энтропию всё же намного превосходит решёточный вблизи x_{\min} .

В то же время концентрационная зависимость энтропии мисфитного соединения $\text{Ag}_x(\text{PbS})_{0,59}\text{TiS}_2$, см. Рис. 48.4., не показывает никакого сдвига границы устойчивости однофазного состояния относительно x_{\min} . Вблизи этого состава она плавно убывает, описывая приблизительно Лорентцевскую кривую. Поскольку x_{\min} отвечает стехиометрическому составу $\text{Ag}_{1/4}(\text{PbS})_{0,59}\text{TiS}_2$, отклонение от него вряд ли может привести к убыванию конфигурационного вклада. Следовательно, наблюдаемое поведение энтропии можно, как и в предыдущих случаях, связать с электронным вкладом, а форму зависимости $S(x)$ с формой поляронной зоны. В настоящее время причины отсутствия наблюдаемого решёточного вклада в энтропию этого материала не вполне ясны. Если малость вибрационного вклада можно объяснить исключительной мягкостью решётки этого материала, то причина малости конфигурационного вклада остаётся неясной. Такой эффект

мог бы наблюдаться в случае упорядочения серебра вблизи стехиометрического состава. Однако, экспериментально такое упорядочение отсутствует, по крайней мере, при комнатной температуре. Возможно, конечно, что нагрев приводит к упорядочению серебра, как в случае Ag_xTiTe_2 . Однако никаких признаков фазового перехода в интервале температур между комнатной температурой, при которой проводилось рентгеноструктурное исследование материала и температурным интервалом 150 - 250⁰C, в котором были измерены термодинамические функции, не наблюдалось.

Таблица (3.4.).

Значения параметров спектра носителей заряда Ag_xTiTe_2 и Ag_xTiSe_2 , рассчитанные в рамках модели, связывающей край устойчивости однофазного состояния материала при коллапсе поляронной зоны со степенью её заполнения [29.4].

Параметр	Ag_xTiSe_2		Ag_xTiTe_2		$m_e + m_h = 3m_0$ [47.1]
Эффективная масса электрона m_e	0,5 m_0	1,7 m_0 [42.4]	0,59 m_0	0,1 m_0 [26.4]	
Эффективная масса дырки m_h	1,0 m_0	0,2 m_0 [42.4]	2,4 m_0	2,9 m_0 [26.4]	
Положение поляронной зоны относительно дна зоны проводимости E_p , eV	0,28		0,73	0,75 [26.4]	

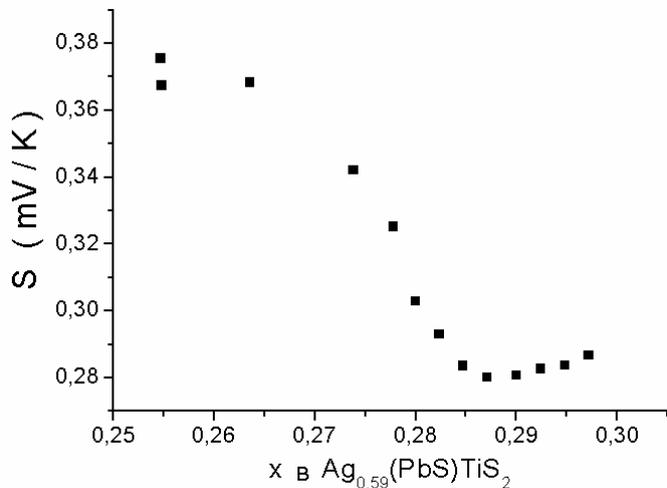


Рисунок 48.4.

Зависимость удельной энтропии атомов серебра в фазе с минимальным содержанием серебра мисфитного соединения $Ag_x(PbS)_{0.59}TiS_2$. В отличие от других систем, демонстрирующих неустойчивость однородного состояния при $x < x_{min}$, наблюдается плавное уменьшение энтропии, обусловленное малостью решёточного вклада.

Концентрационная зависимость энтальпии фазы $Ag_{1/4}TiSe_2$ демонстрирует существенно нелинейный характер. Отсутствие искажений решётки по сравнению с исходным материалом $TiSe_2$ не позволяет связать такой её вид с упругим взаимодействием ионов с решёткой-матрицей. Остальные же возможные вклады, в том числе электронный, имеют существенно линейный характер. Представляется, что единственной возможностью объяснения нелинейности зависимости $H(x)$ в $Ag_{1/4}TiSe_2$ может служить изменение плотности состояний на уровне Ферми при изменении концентрации серебра.

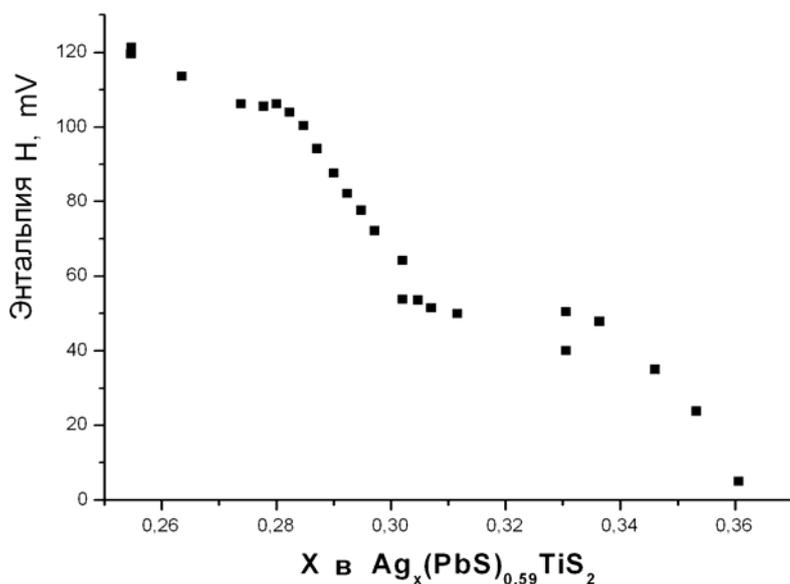


Рисунок 49.4.

Концентрационная зависимость энтальпии атомов серебра в мисфитном соединении $Ag_x(PbS)_{0.59}TiS_2$. Видно, что на всех однофазных участках зависимость может быть приближена прямой линией. Этот факт хорошо согласуется как с отсутствием упругих искажений типа раздвигания слоёв решётки-матрицы, так и с постоянством температурной зависимости проводимости, указывающей на неизменный характер носителей заряда во всей области растворимости серебра и, следовательно, постоянство электронного вклада.

Такой эффект может возникнуть в случае достижения протекания в подрешётке атомов титана, координированных ионами серебра и, следовательно, увеличения ширины поляронной зоны с ростом x . Это предположение совпадает с тем, что было сделано для объяснения концентрационной зависимости электрических свойств в $Ag_{1/4}TiSe_2$ и более богатых серебром фазах. То обстоятельство, что энтальпия в фазах системы Ag_xTiS_2 , $x > 0,27$ имеет несомненно линейный вид, также хорошо согласуется с выводом Главы 3 о делокализации носителей заряда в этих материалах. Тогда электронным вкладом в энтальпию серебра можно пренебречь в силу малости плотности состояний на уровне Ферми и, в отсутствие упругих искажений решётки, следует ожидать линейной зависимости $H(x)$, что и наблюдается экспериментально, см. Рис. 46.4. а и б. Концентрационные зависимости энтальпии Ag_xTiSe_2 в областях гомогенности фаз “2” и “1” описываются прямыми линиями. Это соответствует модели решёточного газа и выглядит вполне естественным с учётом отсутствия упругих искажений, вызываемых интеркаляцией серебра. Значения параметров оптимизации составляют $H_0 = 393,0 \pm 79,6$ mV, $\lambda/2 = -1209,7 \pm 252,0$ mV

(фаза «2») и $H_0 = 3,0 \pm 7,0 \text{ mV}$, $\lambda/2 = -136,6 \pm 18,7 \text{ mV}$ (фаза “1”). Отрицательный знак $\lambda/2$ свидетельствует об отталкивании в подрешётке серебра. Уменьшение величины H_0 в богатой серебром фазе следует, вероятно, связать с ростом заполнения поляронной зоны и выравниванием уровней Ферми в Ag_xTiSe_2 и металлическом серебре. Уменьшение же отталкивания с ростом x является, по видимому, следствием экранировки кулоновского потенциала ионов серебра почти локализованными электронами.

Следует отметить, что точно такой же вид (в смысле линейности) имеют и зависимости $H(x)$ для мисфитного материала $\text{Ag}_x(\text{PbS})_{0,59}\text{TiS}_2$, см. Рис. 49.4.

4.3.3.6. Термодинамика дихалькогенидов титана интеркалированных серебром.

Заключение.

Таким образом, интеркалатные соединения дихалькогенидов титана с серебром демонстрируют, по мере увеличения поляризуемости решётки, постепенный переход от состояния практически металлизированных носителей заряда к поляронной их локализации. Состояние носителей заряда оказывает существенное влияние на термодинамику материалов: если для системы Ag_xTiS_2 , где носители заряда металлизированы, хорошо работают классические модели, то для систем, в которых локализация несомненна, такие подходы оказываются неприменимы. Это связано с тем фактом, что в случае классического подхода постулируется возможность однозначного разделения термодинамических функций различных подсистем – электронной и решёточной (последняя может быть также разделена на вклады от подрешёток). В случае же поляронной формы носителей заряда такое разделение не представляется возможным. Решётка и электронная подсистема не могут более рассматриваться как независимые в тех рамках, как это допускается при классическом подходе. Классический подход основан на постулате справедливости адиабатического приближения, согласно которому времена, характерные для электронной подсистемы и решётки отличаются, как минимум в 100 раз. Тогда возмущения решётки всегда оказывают влияние на электронную подсистему, а на возмущения в электронной подсистеме атомы просто не успевают реагировать. Однако, в случае поляронного типа носителей заряда ситуация совершенно иная. Возмущения в электронной подсистеме, например, при изменении температуры, приводят к изменению состояния решётки. Причиной тому сильное электрон-фононное (или электрон-решёточное) взаимодействие, выравнивающее характерные времена в обеих рассматриваемых подсистемах. Это обстоятельство и обеспечивает невозможность столь простого разделения термодинамических функций, как это принято для обычных твёрдых тел.

Полярная форма носителей заряда приводит, как это было показано выше, к ограничению возможности существования однородного материала. Этот эффект не может быть объяснён в рамках классического подхода. Он наблюдается вблизи температуры максимальной локализации носителей заряда в случае попадания уровня Ферми в область между дном и серединой полярной зоны (заполнения полярной зоны менее, чем наполовину).

4.3.4. Термодинамика дихалькогенидов титана, интеркалированных переходными металлами. Состояние проблемы.

Как следует из обзора фазовых диаграмм, приведённого в Главе 1, дихалькогениды титана, интеркалированные переходными металлами не обнаруживают признаков неустойчивости однородного состояния в области малых концентраций интеркаланта. Концентрационные зависимости постоянных решётки являются гладкими непрерывными функциями содержания внедрённого металла во всей области растворимости. В то же время, сжатие решётки в направлении c при умеренных концентрациях интеркаланта и поведение электрических свойств указывают на полярную природу носителей заряда. Согласно предложенной модели устойчивости однородного состояния, объяснить такой набор экспериментальных фактов можно только предположив, что внедрение переходных металлов приводит к образованию полярных зон, заполненных более, чем наполовину. Действительно, как показано в Главе 2, для тех материалов, которые демонстрируют локализацию носителей заряда наряду со сжатием решётки вдоль оси c , наблюдается возникновение бездисперсионных зон, ориентированных вдоль направления $\Gamma - M$, зоны Бриллюэна. При этом интеркалирование практически не изменяет положение уровня Ферми. Такое поведение резко контрастирует со случаем внедрения щелочных металлов, когда удаётся наблюдать увеличение энергии Ферми вплоть до 1 – 2 эВ. Таким образом, электроны, вносимые при интеркаляции переходных металлов, не попадают в зону проводимости TiX_2 , а сосредоточены в примесной зоне, расположенной под уровнем Ферми. Наблюдаемое отсутствие дисперсии этой зоны свидетельствует о их локализации. Наряду с характерной деформацией, это обстоятельство свидетельствует в пользу полярной природы локализации носителей заряда в M_xTiX_2 – материалах, M – переходный металл. Таким образом, наблюдается ясно выраженная последовательность – в случае интеркалирования щелочных металлов примесные состояния оказываются существенно выше уровня Ферми исходного материала, в случае серебра - попадают непосредственно на него и оказываются значительно ниже уровня Ферми в случае интеркалирования переходных металлов.

Возникает естественный вопрос: какая физическая величина определяет энергию примесных состояний? Представляется, что такой величиной может быть потенциал ионизации

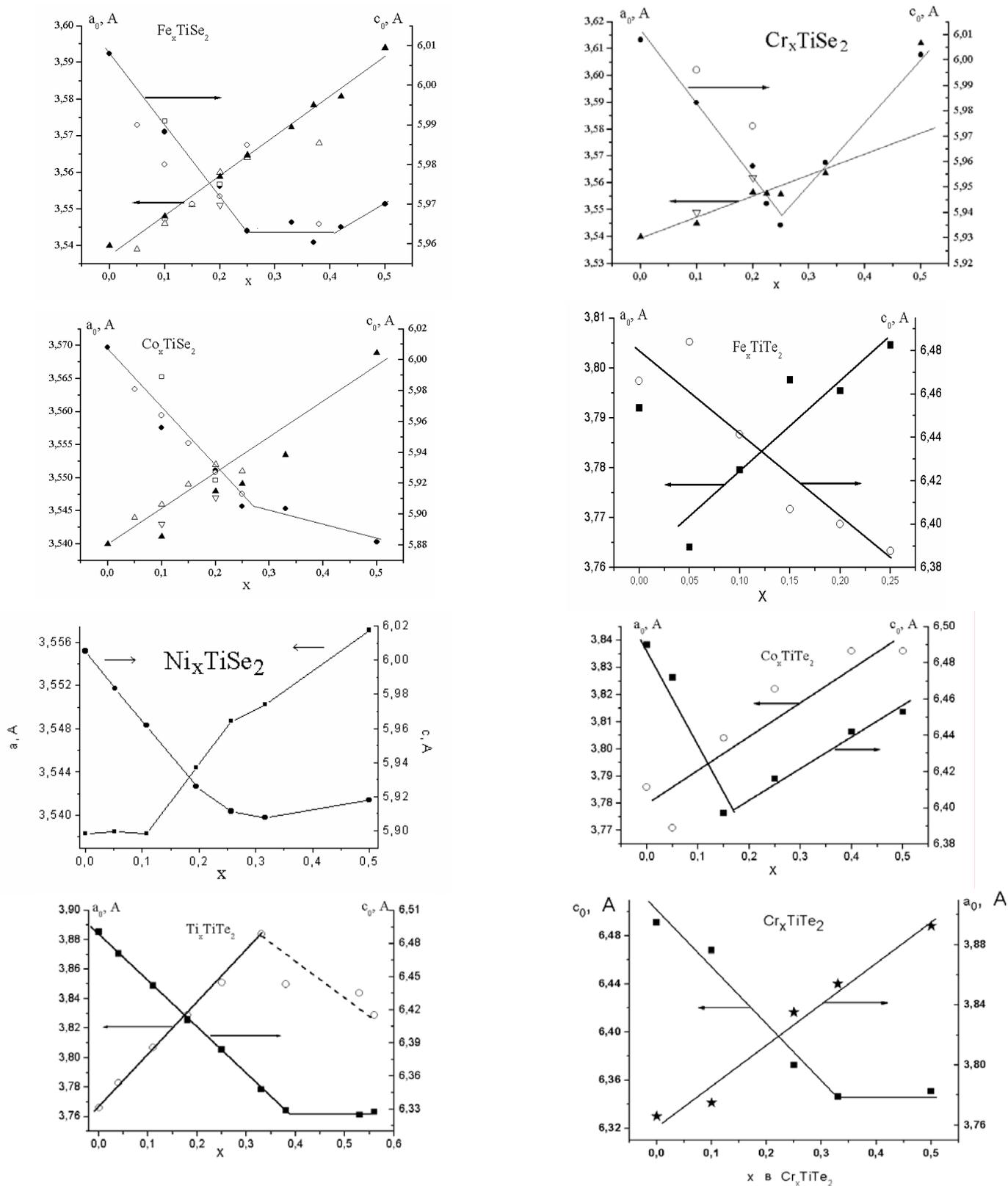


Рисунок 50.4

Концентрационные зависимости параметров решётки интеркалатных соединений с переходными металлами. Суммированы данные работ [43.1], [44.1], [50.1], [57.2], [60.2], [62.2], [52.3], [60.3]. Видно, что во всех материалах интеркаляция приводит к сжатию решётки в направлении оси c при не слишком больших концентрациях интеркаланта.

внедряемого металла в том валентном состоянии, в котором он находится в интеркалатном соединении. Действительно, поскольку энергия электронов в примесной зоне тем ниже, чем сильнее их взаимодействие с решёткой, то усиление кулоновского взаимодействия с ионизированным атомом примеси должно понижать энергию примесных состояний.

Разумеется, табличные значения потенциала ионизации сильно отличаются от реально существующих в твёрдом теле вследствие сильной экранировки. Это может приводить к тому, что один и тот же металл, будучи внедряем в различные соединения-матрицы, отличающиеся эффективностью экранировки, может действовать не совсем в соответствии с изложенной последовательностью – щелочные металлы – серебро - переходные металлы. Так, например, литий, будучи внедряем в дихалькогениды титана, действует в полном соответствии со сценарием, предписанным щелочным металлам – полная ионизация; отсутствие каких-либо признаков локализации электронов проводимости; расширение решётки в направлении c . Однако, ситуация, наблюдаемая при внедрении его же в $ZrSe_2$ полностью соответствует той, что описана для случая внедрения серебра в $TiSe_2$ и $TiTe_2$: при концентрации меньше критической наблюдается двухфазная область; расширение решётки в направлении c отсутствует; проводимость демонстрирует активационный характер [43.4]. Аналогично, если при внедрении железа в $TiSe_2$ и $TiTe_2$ наблюдается сжатие решётки в направлении c и явные признаки локализации электронов проводимости, см. Рис. 22.3, то при внедрении его же в TiS_2 решётка практически не деформируется [16.1], наблюдается заметный перенос электронов в зону проводимости [2.3] и отсутствуют бездисперсионные примесные зоны под уровнем Ферми [55.2]. Такое поведение близко к наблюдаемому при внедрении серебра в $TiSe_2$ и $TiTe_2$. Очевидно, что причиной различного поведения Fe в $TiSe_2$ и $TiTe_2$ и в TiS_2 может служить большая жёсткость решётки в последнем случае, делающая энергетически невыгодным образование полярона. В случае же лития, можно предположить, что эффективность экранировки потенциала иона в $ZrSe_2$ заметно сильнее, чем в TiX_2 , вероятно, из-за большего веса Zr по сравнению с Ti.

Следовательно, если рассматривать интеркалатные материалы на основе одного из TiX_2 ($X = S, Se, Te$), обладающих неизменной эффективностью экранирования, то можно надеяться, что указанная последовательность будет воспроизводиться полностью.

Поскольку примесные состояния имеют поляронную природу, их энергию, измеренную относительно уровня Ферми исходного, не интеркалированного материала, можно соотнести с величиной энергии связи электрона с локальным искажением. Согласно формуле (4.4), эта величина, в свою очередь прямо пропорциональна амплитуде деформации. Локализация носителей заряда, о которой свидетельствует снижение проводимости при интеркаляции ПМ и не металлический тип её температурной зависимости, указывает на то, что уровень Ферми расположен в пределах поляронной зоны. Действительно, если бы поляронная зона была бы

полностью заполнена и уровень Ферми был бы расположен выше её вершины, влияние поляронного состояния примесных центров сводилось бы только к рассеянию металлизированных собственных носителей заряда TiX_2 – материалов. Процесс выхода уровня Ферми за пределы поляронной зоны можно наблюдать на примере системы Ag_xTiSe_2 , где для фазы $Ag_{1/4}TiSe_2$ явно наблюдается локализация носителей заряда и металлизация их в фазах с большим содержанием серебра. В остальных исследованных до сих пор M_xTiX_2 – материалах, M – ПМ, X – Se, Te; во всей области растворимости уровень Ферми оказывается в пределах поляронной зоны. Таким образом, заполнение поляронной зоны соответствует ситуации изображённой на Рис. 32.4. и можно ожидать такого же изменения положения уровня Ферми при коллапсе поляронной зоны.

4.3.4.1. Экспериментальные результаты и их обсуждение

4.3.4.1.1. Влияние природы интеркаланта на род перехода, связанного с коллапсом поляронной зоны

Проверке этого предположения посвящена работа [44.1], выполненная для интеркалатных соединений на основе $TiSe_2$. Для определения сдвига уровня Ферми (поляронного сдвига) было предположено, что коллапс поляронной зоны не сопровождается тепловым эффектом. Действительно, если бы это было не так, то переход от металлического состояния носителей заряда к локализованному должен был бы сопровождаться фазовым переходом первого рода. Это противоречит имеющимся теоретическим представлениям, по крайней мере, для изолированных поляронов. Тогда, если отсутствует обмен энергией между материалом и окружающей средой, то вся энергия, выделяющаяся при понижении уровня Ферми (см. Рис. 32.4), должна быть израсходована на деформацию решётки. Таким образом, проверить предположение о связи энергии поляронной зоны с потенциалом ионизации примесного иона можно, изучив зависимость энергии деформации решётки при образовании поляронов в случае интеркалирования различными металлами. Энергия деформации может быть определена по экспериментально определяемой величине искажения решётки при образовании полярона, если известны значения упругих констант.

В области малых концентраций интеркаланта внедрение переходных металлов приводит к линейной зависимости параметров решётки от содержания интеркаланта, см. Рис. 50.4. Это означает, что каждый внедрённый атом ведёт себя независимо от остальных. Следовательно, структурные следствия интеркаляции в этой области концентрации примеси можно рассматривать как результат замещения центров $Ti - V - Ti$ (V – вакансия) центрами $Ti - M - Ti$, отличающихся размерами, подробнее см. Главу 2. Тогда величина кластера $Ti - V - Ti$ может быть получена из

параметров для TiX_2 , а зависимость параметров решётки, полученная в области малых концентраций интеркаланта, будучи экстраполирована на состав $MTiX_2$ даст размер кластера $Ti - M - Ti$. разность между этими размерами даёт искомую величину деформации. Размеры центров $Ti - M - Ti$, полученные таким образом для интеркалатных соединений на основе $TiSe_2$ приведены в Таблице (4.4.).

Легко видеть, что во всех случаях внедрение переходных металлов приводит к сжатию решётки в направлении c . Поскольку такое поведение прямо противоположно наблюдаемому в случае металлизированных носителей заряда, например, при внедрении щелочных металлов, то сжатие решётки можно считать искомой деформацией. Для простоты можно считать деформацию при образовании полярона одноосной – в направлении c . Следует отметить, что значение деформации, получаемое как разность между величиной c_0 для $TiSe_2$ и M_xTiSe_2 , является заниженным. Действительно, в случае внедрения щелочных металлов наблюдается увеличение параметра c_0 . Это обычно объясняется как результат кулоновского отталкивания положительно заряженных ионов M и Ti .

Точно такое же отталкивание должно наблюдаться и в случае M_xTiSe_2 , однако, более сильное взаимодействие между этими ионами подавляет его. Точный учёт кулоновского отталкивания представляется невозможным, поскольку важную роль в его интенсивности играет величина эффективного заряда иона, которая, в свою очередь зависит от эффективности экранировки. Ясно, что для интеркалатных соединений со свободными и локализованными носителями заряда экранировка может сильно отличаться. Таким образом, полученную величину деформации решётки при образовании полярона следует рассматривать как оценку снизу.

Согласно формуле (5.4), энергия деформации решётки составляет $\gamma_c(\Delta c_0)^2$, где Δc_0 - разность параметров c_0 для $TiSe_2$ и $MTiSe_2$, а γ_c – обратная сжимаемость в направлении c_0 . Поскольку величина деформации определяется из Таблицы (4.4.), то единственной проблемой остаётся нахождение сжимаемости материала. Эта задача была решена для исходного соединения $TiSe_2$. Конечно, отнесение величины, полученной для исходного, неинтеркалированного материала к интеркалированному представляет собой некоторое допущение. Однако, поскольку деформация определялась из линейного участка параметров, то она может быть отнесена к случаю сколь угодно малой концентрации примеси. Стало быть, можно рассматривать случай внедрения одиночного атома в $TiSe_2$, для которого такое предположение кажется вполне справедливым.

Рентгеноструктурное исследование сжимаемости $TiSe_2$ было выполнено в квазигидростатическом режиме в камере высокого давления с алмазными наковальнями, позволяющей получать давление до 20 ГПа. Использовался рентгеновский аппарат RIGACU R200 ($Mo_{K\alpha}$ - излучение, графитовый монохроматор, трубка с вращающимся анодом). Для калибровки

приложенного к образцу давления использовались кристаллы рубина и NaCl. Точность определения давления $\pm 0,2$ ГПа, точность определения постоянных решётки $\Delta a_0 = 0,005$; $\Delta c_0 = 0,01$. Полученная в этих условиях барическая зависимость постоянных решётки приведена на Рис. 51.4.

Таблица (4.4.).

Характеристические размеры кластера Ti – M – Ti, рассчитанные из линейного участка концентрационной зависимости параметров решётки M_xTiSe_2 интеркалатных соединений.

Кластер	c_0	A_0
Ti-V-Ti ($TiSe_2$)	6,008	3,540
Ti-Ag-Ti (Ag_xTiSe_2)	6,008	3,540
Ti-Ti-Ti ($Ti_{1+x}Se_2$) [63]	5,953	3,552
Ti-Cr-Ti (Cr_xTiSe_2)	5,875	3,598
Ti-Fe-Ti (Fe_xTiSe_2) [21]	5,876	3,663
Ti-Fe-Ti (Fe_xTiSe_2)	5,873	3,638
Ti-Ni-Ti (Ni_xTiSe_2) [21]	5,611	5,584
Ti-Ni-Ti (Ni_xTiSe_2)		
Ti-Co-Ti (Co_xTiSe_2) [21]	5,583	3,594
Ti-Co-Ti (Co_xTiSe_2)	5,608	3,579

Следует отметить, что величина уменьшения постоянных решётки при приложении внешнего давления превосходит ту, которую удаётся получить путём интеркалирования. Действительно, максимальное сжатие в направлении c_0 при интеркалировании достигает $5,58 \text{ \AA}$, тогда как под внешним давлением удаётся сжать материал до $5,51 \text{ \AA}$. Сохранение линейной зависимости сжатия от приложенного давления в интервале, превышающем экспериментально достижимый с помощью интеркалирования, свидетельствует о пригодности полученных данных для интерпретации результатов интеркалирования.

Линейный вид зависимости постоянных решётки от приложенного давления позволил вычислить сжимаемости вдоль кристаллографических осей: $\gamma_a = 2,51 \cdot 10^{-12} \text{ Па}$ и $\gamma_c = 1,53 \cdot 10^{-11} \text{ Па}$. Это близко для изоструктурного соединения TiS_2 , для которого имеются литературные данные [11.2], составляющие в полупроводниковой области $\gamma_a = 4,07 \cdot 10^{-12} \text{ Па}$; $\gamma_c = 1,46 \cdot 10^{-11} \text{ Па}$ и $\gamma_a = 3,32 \cdot 10^{-12} \text{ Па}$; $\gamma_c = 0,637 \cdot 10^{-11} \text{ Па}$ в полуметаллической области. (Переход между этими областями происходит при приложении внешнего давления). Некоторый рост сжимаемости $TiSe_2$ по сравнению с TiS_2 можно объяснить увеличением поляризуемости решётки. Этот эффект отчётливо наблюдался при сравнении Ag_xTiS_2 и Ag_xTiSe_2 , в первом из которых носители заряда металлизированы, а во втором локализованы в форме поляронов. Таким образом, предположение о

жёсткости решётки TiSe_2 , как причине отсутствия поляронов при интеркаляции серебром и, вероятно, железом, находит своё подтверждение.

Энергия деформации решётки при образовании поляронов, рассчитанная с использованием данных Таблицы (4.4.) и экспериментально определённой γ_c , приведена на Рис. 52.4.

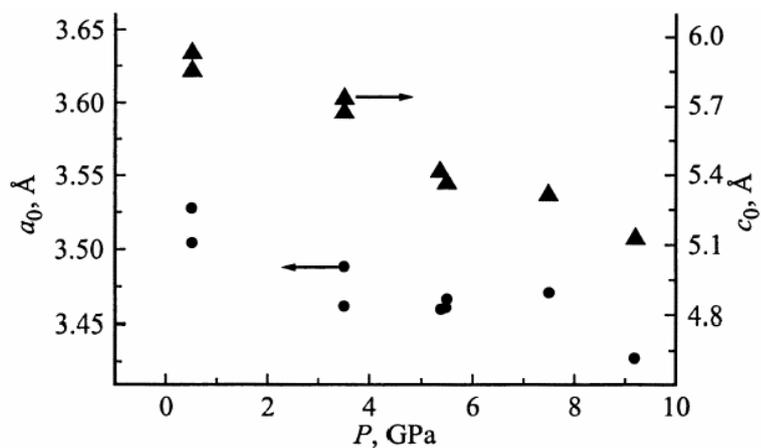


Рисунок 51.4.
Барическая зависимость постоянных решётки TiSe_2 .

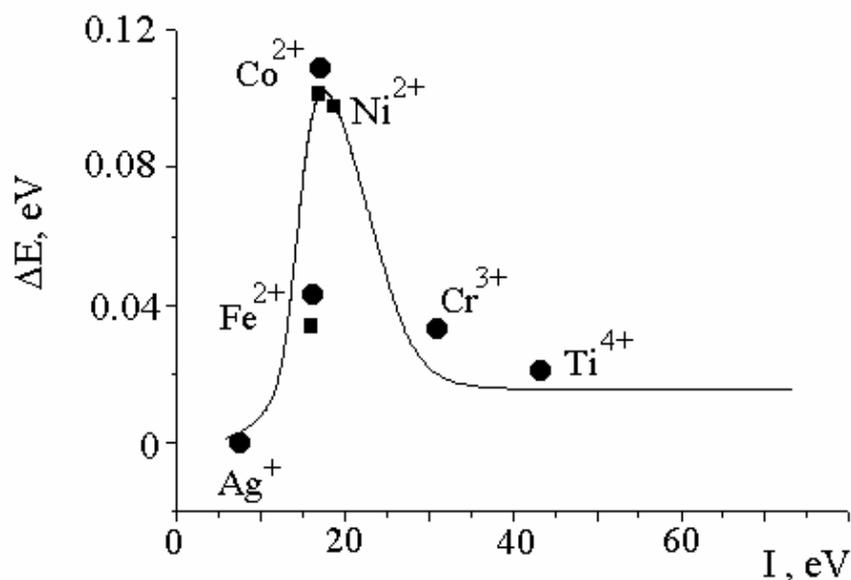


Рисунок 52.4.

Зависимость энергии деформации решётки от эффективного потенциала ионизации иона металла, внедрённого в TiSe_2 [44.1] Квадратами отмечены данные из работы [52.3]. Линия – результат оптимизации модели сдвига уровня Ферми при коллапсе поляронной зоны с параметрами спектра носителей заряда TiSe_2 , приведённых в Таблице (2.4.). Постоянная экранирования полученная при оптимизации – $1/33$.

Легко видеть, что форма зависимости энергии деформации решётки и, следовательно, поляронного сдвига, совпадает с положительной ветвью теоретической кривой, описывающих

устойчивость однородного состояния материалов с поляронным типом носителей заряда, Рис. 31.4. Таким образом, модель, связывающая сдвиг уровня Ферми при коллапсе поляронной зоны со степенью её заполнения, находит экспериментальное подтверждение как для материалов со слабо заполненной поляронной зоной, так и для материалов, у которых эта зона заполнена больше чем наполовину.

Форма экспериментальной зависимости полярного сдвига от потенциала ионизации примеси может быть аппроксимирована теоретической зависимостью, аналогичной той, что изображена на Рис. 31.4. и 47.4. Задача облегчается тем, что значения параметров спектра носителей заряда TiSe_2 можно использовать те же, что и при получении зависимости с Рис. 47.4. Оказалось, однако, что оптимизация может быть успешной только в случае замены табличного значения потенциала ионизации I на его экранированное значение I/β . Численное значение постоянной экранирования β оказалось одинаковым для всех ионов и составило $\beta = 33$. Это обстоятельство также подтверждает правильность исходной посылки о том, что полученные данные относятся к бесконечно разбавленному твёрдому раствору примеси в TiSe_2 , фактически, к изолированным центрам Ti-M-Ti . В противном случае, природа примеси наверняка оказывала бы существенное влияние на постоянную экранирования.

4.3.4.1.2. Влияние концентрации интеркаланта на род перехода, связанного с коллапсом поляронной зоны.

Итак, модель, связывающая поляронный сдвиг со степенью заполнения поляронной зоны оказывается способной объяснить вид фазовых диаграмм интеркалатных материалов со щелочными, благородными и переходными металлами, качественно объяснить наблюдаемые зависимости термодинамических функций а также полуколичественно описать влияние характеристики примеси на спектр носителей заряда. Все эти совпадения предсказаний модели с экспериментом свидетельствуют в её пользу. Однако, краеугольным камнем упомянутой модели является предположение об адиабатичности процесса коллапса поляронной зоны и отсутствии при этом теплового эффекта. Действительно, в противном случае условие устойчивости полярона, формула (7.4), должно быть дополнено тепловым вкладом. Учитывая то обстоятельство что эффект, в принципе, может быть как экзо- так и эндотермическим, экспериментально проследить связь величины деформации решётки и полярного сдвига становится невозможно. Следовательно, теряется и смысл рассуждений об ограничении области устойчивости однородного состояния составом, соответствующим половинному заполнению поляронной зоны.

С другой стороны, все экспериментально наблюдавшиеся до сих пор переходы, сопровождающие коллапс поляронной зоны являются фазовыми переходами первого рода. Так,

переход между локализованным и металлизированным состояниями Fe_xTiSe_2 (см. Главу 3) явно носит характер перехода первого рода: наблюдается скачкообразное изменение состояния, металлизированное ВТ- состояние поддается закалке. Аналогично, нагрев $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$ и $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ приводит к локализации, описываемой как коллапс поляронной зоны, и сопровождаемой фазовым переходом первого рода. Мало того, распад однородного состояния при коллапсе поляронной зоны по механизму, изображённому на Рис. 34.4., очевидно, в принципе является переходом первого рода, поскольку связан с образованием области смеси фаз.

Возникает естественный вопрос: как получается, что заведомо несправедливое предположение об адиабатичности перехода, связанного с коллапсом поляронной зоны, обеспечивает правильное описание наблюдаемых, очевидно неадиабатических, явлений? Ответ, очевидно, состоит в том, что данное предположение справедливо для бесконечно разбавленного твёрдого раствора, соответствующего случаю изолированных поляронов. Действительно, в этом случае коллапс поляронной зоны не приводит к изменению плотности состояний на уровне Ферми – поляронная зона для изолированных поляронов будет узкой при всех режимах. Следовательно, в таком приближении несправедливой оказывается и модель, связывающая устойчивость однородного состояния со степенью заполнения поляронной зоны: нет изменения ширины зоны – нет сдвига уровня Ферми. Вообще, поскольку КПЗ есть результат уменьшения перекрытия волновых функций электронов проводимости вследствие усиления их степени локализации, то ясно, что все эффекты влияния КПЗ на термодинамику материалов относятся к области достаточно больших концентраций поляронов, обеспечивающих достаточную ширину поляронной зоны. Ясно, что граница применимости модели Рис. (31.4 – 34.4) совпадает с границей применимости приближения изолированной примеси, которая, в свою очередь, есть ни что иное, как точка Моттовского перехода металл-изолятор в подрешётке примеси. Действительно, экспериментальные температурные зависимости электрических свойств исходных TiSe_2 и TiTe_2 не обнаруживают никаких переходов первого рода. В то же время ясно, что неизбежно наличие переходных металлов в этих соединениях в концентрациях на уровне загрязняющих примесей. Стало быть, должна существовать критическая концентрация, например, железа, отделяющая область, в которой КПЗ является переходом первого рода от области, в котором он остаётся плавным.

Одним из методов теоретического определения положения этой границы является подход с точки зрения теории протекания. Действительно, возникновение протекания в подрешётке примеси совпадает, с одной стороны с решением задачи узлов, а с другой с Моттовским критерием металлизации – перекрытием волновых функций электронов проводимости, приводящим к уширению бесконечно узкого уровня в зону конечной ширины.

Неясно, однако, по какому параметру следует рассматривать протекание. Кажется возможным рассмотреть, по меньшей мере, три варианта: (1) протекание в результате перекрытия полей искажений вокруг атомов примеси; (2) перекрытие орбиталей атомов титана, координированных примесью (протекание по центрам Ti-M-Ti); и (3) прямое перекрытие орбиталей примеси (протекание в подрешётке примеси). Порог протекания в первом из перечисленных вариантов можно легко найти, взглянув на концентрационную зависимость параметров решётки, Рис. 50.4. Все изученные системы, обладающие поляронным типом локализации, демонстрируют линейную зависимость параметра c_0 в области концентрации интеркаланта $0 < x < 0,25$, что, как уже обсуждалось ранее, указывает на отсутствие взаимодействия между центрами искажения. Дальнейшее увеличение содержания примеси приводит к излому, который естественно связать с началом взаимодействия между центрами искажений. То есть, в области $x > 0,25$ имеет место перекрытие полей искажений вокруг примеси. Следовательно, состав $x = 0,25$ играет роль порога протекания по полям искажений.

Принимая во внимание то обстоятельство, что во всей исследованной до сих пор области концентраций внедрённого переходного металла $0 < x < 0,5$, центры Ti-M-Ti не перекрываются (заполнение каждой октаэдрической позиции делает недоступными для заполнения две ближайшие к ней вдоль оси c_0), легко видеть, что пороговая концентрация 0,25 соответствует вовлечению в подрешётку примеси половины узлов регулярной подрешётки титана. Эта величина совпадает с порогом протекания в задаче узлов для двумерной треугольной решётки с взаимодействием только между ближайшими соседями [38.3]. Следует отметить, что это один из немногочисленных порогов протекания, полученных строгим аналитическим методом.

Очевидно, что порог протекания, связанный с перекрытием орбиталей центров локализации Ti-M-Ti, будет численно совпадать с порогом протекания по полям искажений. Учитывая поляронную природу локализованных состояний, можно ожидать, что уменьшение величины деформации при запороговых концентрациях примеси, будет приводить к снижению степени локализации электронов, внесённых при интеркалировании и, следовательно, к увеличению ширины поляронной зоны. С другой стороны, к тому же самому будет приводить и рост степени перекрытия орбиталей центров локализации. Возникает вопрос: возможно ли отличить эти два вклада в уширение поляронной зоны?

Как представляется, сделать это можно анализируя структурные данные для случая интеркалирования разных металлов в одно и то же соединение-матрицу. Действительно, поскольку орбитали центров Ti-M-Ti имеют поляронную природу, то степень их локализации должна быть тем выше, чем более сильное искажение вызывает интеркаляция данного металла. Наибольшую деформацию решётки в семействе M_xTiSe_2 - интеркалатов демонстрируют соединения с Co. Следовательно, для этого материала можно ожидать минимальной

протяжённости орбиталей Ti-M-Ti – центров при вполне стандартной протяжённости полей искажений вокруг примеси. Как видно из Рис. 50.4, увеличение содержания кобальта сверх $x = 0,25$ приводит только к уменьшению наклона зависимости $c_0(x)$. При этом электрические свойства – проводимость и коэффициент Зеебека не показывают никаких аномалий в точке $x = 0,25$, оставаясь строго линейными, см. Рис. 37.3. Столь же монотонным оказывается поведение и эффективного магнитного момента и плотности состояний на уровне Ферми, см Рис. 26.3 и 38.3. Как уже отмечалось в Главе 3, это указывает на сохранение степени локализации при переходе через границу $x = 0,25$. Совершенно иное поведение $c_0(x)$ наблюдается в случае системы Cr_xTiSe_2 , обладающей минимальной величиной деформации и, следовательно, 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, которое отсутствует в случае интеркаляции кобальта.

Причиной уменьшения абсолютной величины деформации может служить только уменьшение концентрации центров деформации. Рис. 27.3. иллюстрирует физическую причину этого: уширение поляронной зоны может приводить к тому, что её потолок окажется расположен выше дна зоны проводимости, что приведёт к частичному перетеканию электронов из поляронной зоны в зону проводимости. Состояния поляронной зоны, расположенные между уровнем Ферми и её потолком оказываются при этом пустыми, что соответствует распаду центров локализации. Таким образом, можно видеть, что перекрытие полей искажений вокруг внедрённой примеси приводит только к уменьшению удельной деформации при интеркалировании. Уменьшение же величины сжатия c_0 может быть обеспечено только перекрытием орбиталей центров локализации.

В пользу того, что уменьшение деформации Cr_xTiSe_2 действительно связано с уширением поляронной зоны говорят и результаты исследований концентрационной зависимости фотоэмиссионных спектров, приведённых на Рис. 53.4. Действительно, превышение критической концентрации интеркаланта $x = 0,25$ приводит к исчезновению характерной особенности $\text{Cr}2p_{3/2}$ -линии спинового расщепления, вызванного обменным взаимодействием дырки на внутреннем уровне с электроном, возбуждённым в спиново-поляризованные состояния на уровне Ферми. При этом явно не-Лоренцевская форма линии, характеризующаяся плоской вершиной, свидетельствует о сохранении этого взаимодействия. Исчезновение же расщепления объясняется уширением спиновых подзон до такой степени, что щель между ними становится меньше их полуширины.

Одновременно с этим наблюдается резкое возрастание ширины линии Ti2p в $\text{Cr}_{0,33}\text{TiSe}_2$ по сравнению с $\text{Cr}_{0,1}\text{TiSe}_2$ при сохранении их энергетического положения. Этот эффект может быть объяснён наличием в первом случае только одинаковых центров Ti-Cr-Ti, изолированных друг от друга. При пересечении же порога протекания становится возможным существование как изолированных, так и близкорасположенных центров.

Таким образом, протяжённость орбиталей центров Ti-Cr-Ti в Cr_xTiSe_2 можно оценить как $l \approx a_0$.

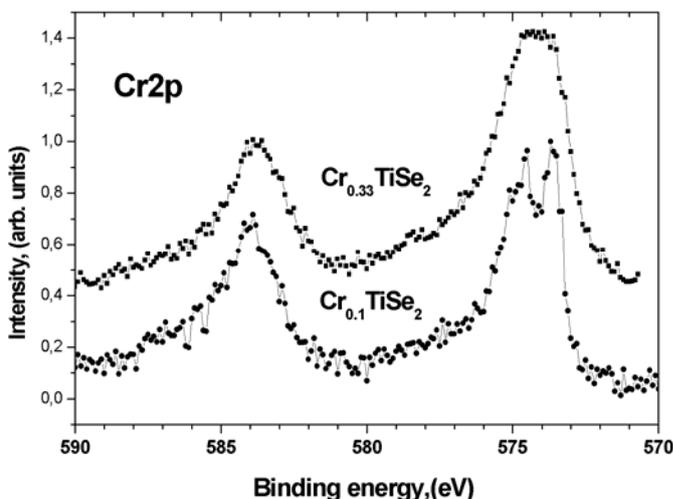


Рисунок 53.4.

Фотоэмиссионные спектры Cr_xTiSe_2 , полученные для материала с концентрацией интеркаланта ниже ($x = 0,1$) и выше ($x = 0,33$) порога протекания в подрешётке центров Ti-Cr-Ti [56.3]. Расщепление линии с энергией 574 эВ ($\text{Cr}2p_{3/2}$), в $\text{Cr}_{0,1}\text{TiSe}_2$ связано со спиновой поляризацией состояний на уровне Ферми. Эта же линия в $\text{Cr}_{0,33}\text{TiSe}_2$ демонстрирует отсутствие расщепления, хотя вершина её остаётся плоской, указывая на его присутствие, маскируемое возросшей шириной спиновых подзон.

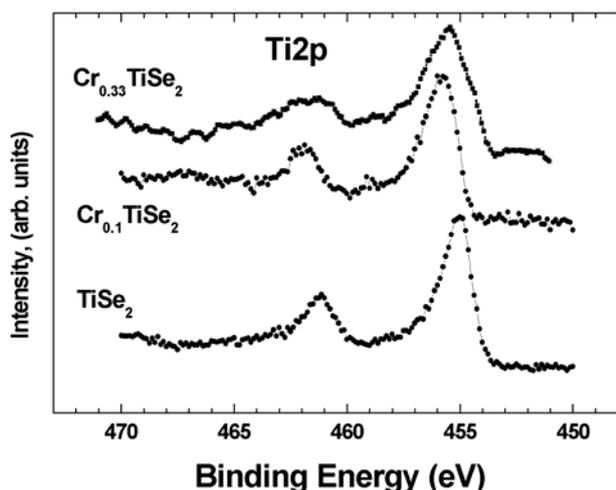


Рисунок 54.4.

Фотоэмиссионные спектры $\text{Ti}2p$ состояний для $\text{Cr}_{0,1}\text{TiSe}_2$ и $\text{Cr}_{0,33}\text{TiSe}_2$ [56.3]. Спектр исходного TiSe_2 приведён для сравнения. Видно, что интеркаляция приводит к уширению линий, которое резко увеличивается при пересечении порога протекания.

Несколько большую деформацию решётки при интеркалировании по сравнению с Cr_xTiSe_2 демонстрирует система Fe_xTiSe_2 (0,135 Å) против (0,133 Å). Поскольку это соответствует большей величине поляронного сдвига, то 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 поляронной 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 $x \rightarrow 0,5$ 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 . Орбитали же центров Ti-Fe-Ti не перекрываются ни при каких условиях. Это позволяет оценить протяжённость таких орбиталей как $l < a_0$.

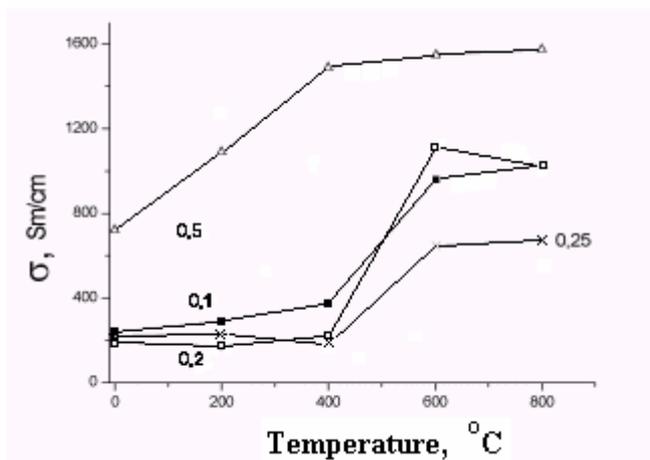


Рисунок 55.4.

Зависимость проводимости Fe_xTiSe_2 от температуры закалки образца [51.1, 44.4]. Видно, что если для составов с $0 < x < 0,25$ наблюдается две фазы, разделённые скачкообразным переходом первого рода, то для $x = 0,5$ наблюдается плавная зависимость, указывающая на отсутствие такого перехода.

Очевидно, что для материалов с ещё большей величиной полярного сдвига - Co_xTiSe_2 и Ni_xTiSe_2 , тем более не должно наблюдаться перекрытия орбиталей центров Ti-M-Ti. Действительно, концентрационные зависимости $c_0(x)$ в случае этих систем демонстрируют уменьшение в диапазоне концентраций интеркаланта $0 < x < 0,5$. Неясным остаётся связь протяжённости собственных орбиталей интеркаланта со степенью локализации поляронов. Казалось бы, что такой связи вообще не должно быть, поскольку эти орбитали не участвуют в формировании поляронной зоны. Однако, тогда трудно объяснить отсутствие их перекрытия вплоть до $x = 0,5$ в материалах с большим полярным сдвигом. Возможно, что это обстоятельство связано с участием в формировании полярона гораздо большего фрагмента решётки, включая атомы халькогена, чьи состояния уже могут быть гибридованы с d_{xy, x^2-y^2} - орбиталями интеркалированных атомов. Следует отметить, что приведённые выше выводы относительно характера протекания в интеркалатных соединениях, получающиеся при анализе концентрационной зависимости деформации и электрических свойств, полностью совпадают с

результатом анализа аналогичной зависимости эффективного магнитного момента, выполненного в Главе 3.

Итак, согласно приведённым выше рассуждениям, коллапс поляронной зоны может сопровождаться фазовым переходом второго рода только в области концентраций интеркаланта, соответствующей неизменности плотности состояний поляронной зоны. Это, в свою очередь, возможно или в случае предельно малой концентрации примеси, или в случае прямого перекрытия орбиталей центров локализации. Действительно, в последнем случае ширина поляронной зоны определяется степенью перекрытия орбиталей, протяжённость которых, по крайней мере, в первом приближении не зависит от степени локализации носителей заряда. Ясно, что тогда и плотность состояний вблизи уровня Ферми не будет изменяться при изменении степени локализации поляронов. К сожалению, на сегодня довольно мало экспериментальных данных, способных подтвердить или опровергнуть это заключение. Пожалуй единственный надёжный результат относится к системе Fe_xTiSe_2 , где оказалось возможным сравнить влияние закалки на состояние материала при концентрации железа, соответствующего области разбавленного твёрдого раствора ($x < 0,25$) и области прямого перекрытия орбиталей примеси ($x = 0,5$).

Эти данные из работ [65] и [66] приведены на Рис. 56.4. и демонстрируют смену типа перехода между НТ и ВТ – фазами Fe_xTiSe_2 с первого рода в области концентраций примеси $0 < x < 0,25$ на плавный переход при $x = 0,5$. Поскольку эти фазы как раз и соответствуют разным степеням локализации поляронов (см. Главу 3), то налицо смена типа перехода, сопровождающего коллапс поляронной зоны в зависимости от степени перекрытия орбиталей примеси.

Ещё одним косвенным экспериментальным свидетельством в пользу вышеприведённой модели влияния концентрации поляронов на род перехода, сопровождающего коллапс поляронной зоны, можно считать наблюдавшееся в работах [45.4] и [46.4] влияние состояния поляронов на эффективную жёсткость решётки. В работе [45.4] было выполнено рентгеноструктурное исследование НТ и ВТ – фаз $\text{Fe}_{0,2}\text{TiSe}_2$. Экспериментальные спектры приведены на Рис.56.4. вместе с разностной кривой. Параметры структуры, полученные методом полнопрофильного уточнения приведены в Таблице 5.4. Как легко видеть из Рис 58.4., переход между этими фазами не вызывает появления или исчезновения линий. Структура их, в основном, сохраняется. Наиболее существенное различие между фазами состоит в резком увеличении амплитуды тепловых колебаний атомов, особенно атома железа, увеличивающаяся более чем в 20 раз в НТ-фазе по сравнению с тем, что наблюдается для ВТ-фазы. Это изменение сопровождается заметным увеличением постоянных решётки для ВТ-фазы. В сочетании с ростом амплитуды тепловых колебаний в НТ-фазе этот результат выглядит совершенно парадоксально с точки зрения обычных кристаллохимических подходов. Действительно, увеличение параметров решётки должно, как

кажется, приводит к ослаблению межатомных взаимодействий и, следовательно, к снижению жёсткости решётки. Последнее эквивалентно увеличению амплитуды тепловых колебаний атомов.

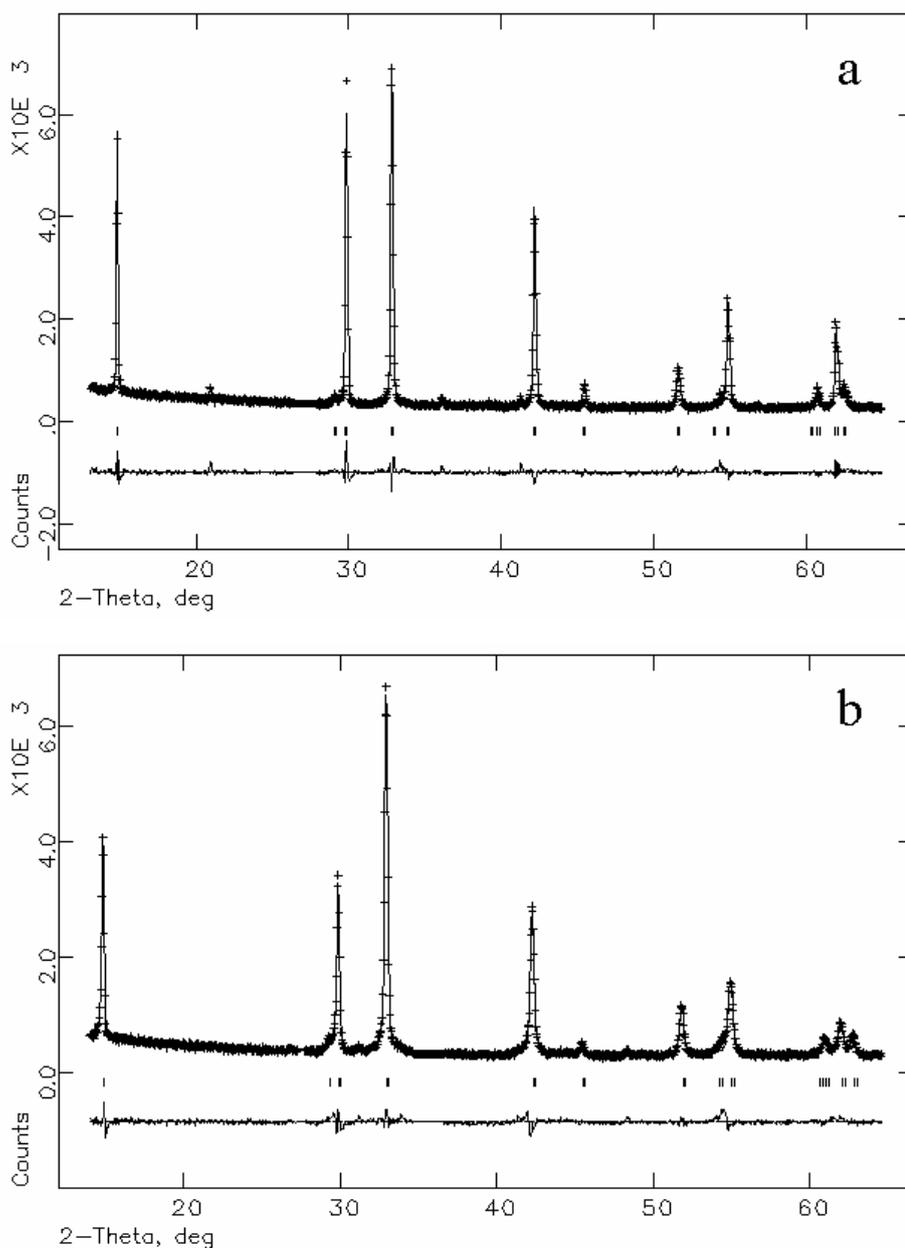


Рисунок 56.4.

Дифрактограммы закалённого от 800°C – BT-фаза (a) и медленно охлаждённого HT-фаза (b) образцов $\text{Fe}_{0.2}\text{TiSe}_2$ при $T = 20^\circ\text{C}$ [45.4]. Снизу показана разностная кривая расчёта.

Естественно, возникает вопрос относительно однозначности выводов, основанных на анализе величин, полученных оптимизацией экспериментальных дифракционных спектров. Очевидно, что поскольку задача структурного анализа является принципиально неоднозначной, то такими же могут оказаться и значения обсуждаемых величин. Однако, сравнение экспериментально определённых ширин дифракционных линий, приведённых на Рис. 57.4.

показывает, что во всём исследованном угловом интервале ширина линий закалённого образца (ВТ-фаза) заметно меньше, чем у медленно охлаждённого (НТ-фаза).

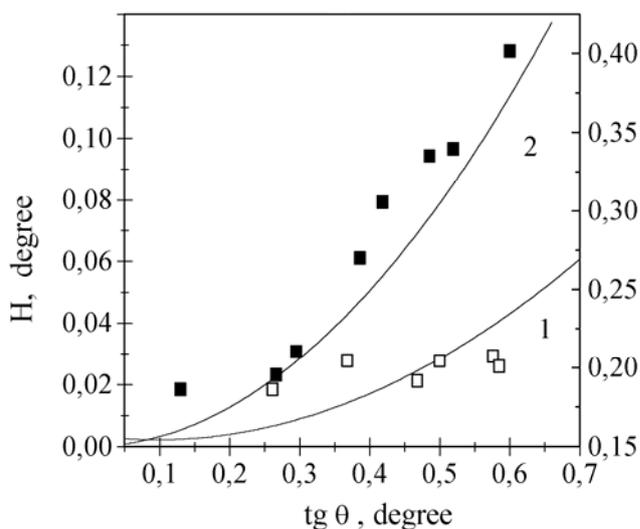


Рисунок 57.4.

Линиями показана ширина H рентгеновского рефлекса как функции угла отражения, рассчитанная из значений компонент U, V, W Гауссовского вклада в формулы $H = U \operatorname{tg}^2 \vartheta + V \operatorname{tg} \vartheta + W$ [45.4] по результатам полнопрофильного анализа для закалённого от 800°C (1) и медленно охлаждённого (2) образцов $\text{Fe}_{0.2}\text{TiSe}_2$, левая ось. Точками показаны экспериментальные значения ширины рефлексов (правая ось) для тех же образцов. Видно, что во всём исследованном угловом интервале рефлексы медленно охлаждённого образца шире, чем закалённого.

Поскольку расчётные значения амплитуды тепловых колебаний атомов получены, фактически, на основе анализа ширины линии рентгеновского отражения, то ясно, что вклад в их численные значения могут давать не только собственно тепловые колебания, но и любые нарушения периодичности решётки, в первую очередь разного рода дефекты. Однако, ясно также, что дефектность не может быть больше в медленно охлаждённом и, стало быть, более равновесном образце.

Таким образом, с точки зрения обычной кристаллохимии, решётка ВТ-фазы, должна быть мягче, чем решётка НТ-фазы, или, по крайней мере, линии этой фазы должны быть шире. То обстоятельство, что экспериментальная ситуация обратна ожидаемой, указывает на наличие фактора, не учитываемого стандартными подходами. Таким фактором, как представляется, может служить наличие поляронной зоны с большой плотностью состояний вблизи уровня Ферми в НТ-фазе. Действительно, поскольку диэлектрическая проницаемость ϵ пропорциональна плотности состояний N на уровне Ферми E_F [47.4]:

$$\varepsilon(k) = 1 + \frac{\lambda^2}{k^2}, \quad \lambda^2 = 4\pi e^2 N(E_F), \quad (37.4)$$

где k и e - волновой вектор и заряд электрона, соответственно, то, наличие такой зоны должно приводить к увеличению диэлектрической проницаемости и, следовательно, смягчению решётки. В то же время, распад поляронов или, по крайней мере, снижение степени их локализации в ВТ-фазе (см. результаты Главы 3) должно приводить к исчезновению этого фактора. Наблюдаемые результаты позволяют заключить, что степень влияния высокой плотности состояний на уровне Ферми в данном случае оказывается более важным, чем обратный эффект, связанный с увеличением межатомных расстояний в ВТ-фазе.

Используя этот факт можно понять непосредственную физическую причину того, почему переход, сопровождающий коллапс поляронной зоны в рассматриваемых материалах является скачкообразным, а отнюдь не плавным, как это предписывает теория. Действительно, постепенное увеличение деформации с нагревом связано с необходимостью удовлетворения условия устойчивости полярона (7.4): выигрыш в энергии электрона (поляронный сдвиг) должен быть равен затратам энергии на деформацию решётки. Поскольку при температуре ниже температуры Дебая упругость решётки плавно уменьшается с нагревом, то столь же плавно должна нарастать и степень локализации электронов. Однако, если увеличение степени локализации приводит к росту диэлектрической проницаемости и само по себе способно вызвать смягчение решётки, то возникает положительная обратная связь: увеличение степени локализации облегчает её дальнейшее увеличение. Таким образом, начавшись, процесс уже не требует дальнейшего повышения температуры, а сам себя усиливает. Переход становится не растянутым по температуре, а скачкообразным, происходящим при одной температуре – температуре начала локализации. Ясно, что условием применимости такого сценария является существенное изменение плотности состояний на уровне Ферми при коллапсе, приводящее к существенному изменению диэлектрической проницаемости. Примерный порядок величины изменения диэлектрической проницаемости даёт моделирование устойчивости однородного состояния интеркалатных материалов с серебром, где хорошего согласия с экспериментом удаётся добиться предполагая, что поляронная зона при коллапсе сжимается примерно в 1000 раз. Стало быть, во столько же раз при этом возрастает величина диэлектрической проницаемости носителей заряда. Вероятно, именно это обстоятельство и приводит к тому, что этот вклад становится не пренебрежимо мал, в отличие случаев, рассматриваемых классической кристаллохимией.

Другое доказательство важности вклада поляронной зоны в диэлектрическую проницаемость и смягчение решётки было получено для системы Ag_xTiTe_2 [46.4]. Для этого материала было выполнено исследование EXAFS-спектров в температурном интервале, включающем температуру коллапса поляронной зоны. При этом были использованы образцы с

содержанием серебра до- и после порога протекания в подрешётке центров локализации. Как было показано ранее, в отличие от случая переходных металлов, заполнение окта- позиции $TiTe_2$ серебром не приводит к запрету на заполнение ближайших вдоль оси c_0 аналогичных позиций.

Таблица 4.4.

Параметры кристаллической структуры $Fe_{0.1}TiSe_2$, полученные с помощью полнопрофильного анализа

Параметр	Медленно охлажденный образец $Fe_{0.2}TiSe_2$ (НТ-фаза)	Образец $Fe_{0.2}TiSe_2$, закаленный от 800°C (ВТ-фаза)
a, нм	0.34792(5)	0.35408(5)
c, нм	0.59051(8)	0.59872(8)
Se, z/c	0.25275(5)	0.25683(5)
U_{Se} , нм	$u_{11} = 0.0041(3)$ $u_{12} = 0.0032(3)$ $u_{33} = 0.0017(3)$	0.0019(2) 0.0015(2) 0.0011(2)
U_{Ti} , нм	$u_{11} = 0.0054(3)$ $u_{12} = 0.0038(3)$ $u_{33} = 0.0020(3)$	0.0031(2) 0.0025(2) 0.0015(2)
U_{Fe} , нм	0.0338(6)	0.0015(3)

Это приводит к возможности формирования двух типов центров локализации $Ti-Ag-Ti$ и $Ag-Ti-Ag$ вместо одного, в случае переходных металлов. Концентрационная зависимость проводимости и поведение термодинамических функций успешно описываются при учёте протекания только в подрешётке $Ag-Ti-Ag$. Это обстоятельство позволяет заключить, что только зона состояний, отвечающих этим центрам расположена непосредственно на уровне Ферми, зона же состояний центров $Ti-Ag-Ti$ залегает глубже, к тому же, достижение протекания в ней невозможно во всём интервале концентраций серебра. Как показано в Главе 3, протекание в интересующей нас подрешётке достигается для $x = 0,707$. Поэтому в работе были использованы образцы с содержанием серебра $x = 0,55$ и $0,75$. Экспериментальные спектры, полученные при температуре 50°C, приведены на Рис. 59.4 вместе с соответствующими Фурье - образами. Фактор расходимости $R \approx 12 - 20\%$.

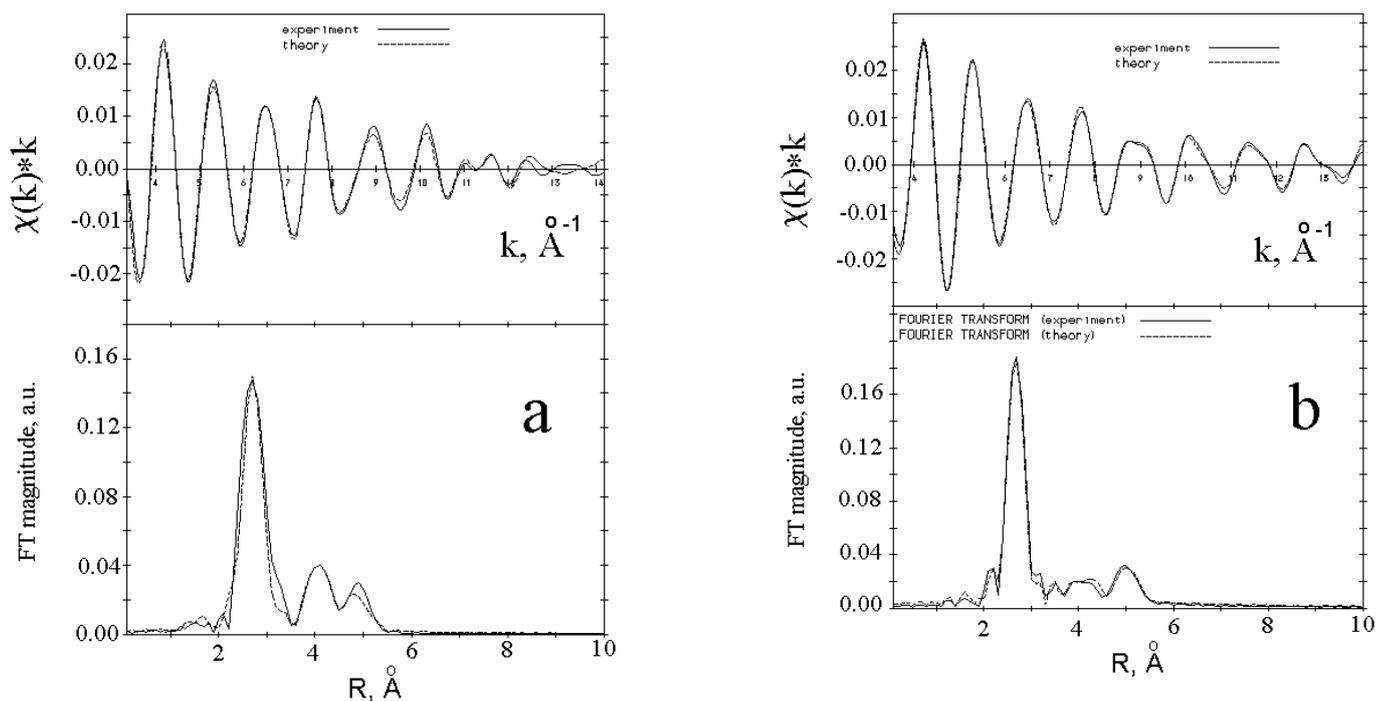


Рисунок 58.4.

Экспериментальные EXAFS-спектры для $\text{Ag}_{0,55}\text{TiTe}_2$ (a) и $\text{Ag}_{0,75}\text{TiTe}_2$ (b) вместе с их Фурье – преобразованием [46.4].

С использованием этих спектров рассчитаны межатомные расстояния и относительные координационные числа атомов серебра. В качестве стартовой модели использовались данные полученные из дифракционного эксперимента при 50°C также с использованием синхротронного излучения и рассчитанные методом полнопрофильного анализа. При этом использовалась следующая модель: пространственная группа $\text{P}\bar{3}\text{m1}$, атом Ti находится в 1a позиции с координатами (0 0 0), Te – в 2d позиции $(1/3, 2/3, z)$, $z \sim 0.25$; подрешётка серебра разбивается на окта (Ag1)- и тетра(Ag2)- позиции с координатами (0,0,1/2) (Ag1) и $(1/3, 2/3, z)$, $z \sim 0.55$ (Ag2). Структурные параметры, рассчитанные в рамках такой модели приведены в Таблице 6.4.

Из Таблицы 6.4. видно, что при комнатной температуре заполнение тетра-позиций невелико и почти всё серебро сосредоточено в окта-позициях. Следовательно, окта-позиции можно рассматривать как основные, а тетра-позиции, как возбуждённые положения атома серебра. Тогда отношение заполнения этих позиций может характеризовать энергию взаимодействия атомов серебра с решёткой-матрицей, и, следовательно, жёсткость решётки.

Температурная зависимость заполнения серебром этих позиций показана на Рис. 59.4. и 60.4. для $\text{Ag}_{0,55}\text{TiTe}_2$ и $\text{Ag}_{0,75}\text{TiTe}_2$, соответственно. Легко видеть, что зависимости заполнения координационных сфер серебром ведут себя совершенно противоположным образом в случае образцов с содержанием серебра до– и после порога протекания по центрам локализации. В случае

$Ag_{0.75}TiTe_2$ коллапс поляронной зоны приводит к усилению пика, соответствующего заполнению октаэдрических позиций при одновременном уменьшении заполнения позиций тетраэдрических. Это легко объяснить образованием поляронов, что эквивалентно возникновению дополнительных ковалентных связей атома серебра с решёткой-матрицей. Ясно, что образование таких связей обеспечивает углубление потенциальной ямы для атома серебра в той позиции, где он может в них участвовать – в октаэдрических позициях. Следовательно, в случае отсутствия других факторов, коллапс поляронной зоны должен приводить к росту жёсткости решётки и перекачке подвижных атомов из возбуждённых позиций в основные.

Поскольку заполнение основных и возбуждённых позиций связано через вероятность возбуждения, то полученные данные могли бы позволить оценить величину энергии связи атома с решёткой вследствие локализации электронов. К сожалению, однако, имеющиеся экспериментальные данные не позволяют количественно точно определить заполнение каждого вида позиций, а дают только относительные величины.

Таблица 6.4.

Структурные параметры Ag_xTiTe_2 , полученные из порошкового дифракционного эксперимента с использованием синхротронного излучения методом полнопрофильного анализа при температуре 50°C [46.4].

X	0.55	0.65	0.75
a, Å	3.817(1)	3.864(1)	3.848(2)
c, Å	6.462(2)	6.424(2)	6.390(2)
z(Te)	0.230(2)	0.227(2)	0.249(2)
Z(Ag2)	0.528(2)	0.510(2)	0.587(2)
N(Ag2)	0.16(2)	0.18(2)	0.10(2)
R(Ag1-Ag2), Å	2.211(5)	2.232(5)	2.290(5)
R(Ag2-Ag2), Å	2.233(5) 3.817(5)	2.235(5) 3.864(5)	2.484(6) 3.848(6)
R(Ag1-Te), Å	2.811(5)	2.838(5)	2.740(6)
R(Ag2-Te), Å	1.926(6) 2.702(6)	1.818(6) 2.798(6)	2.160(7) 2.456(7)
R(Ag1-Ti), Å	3.231(5)	3.212(5)	3.195(7)
R(Ag2-Ti), Å	3.763(5)	3.858(5)	3.450(6)

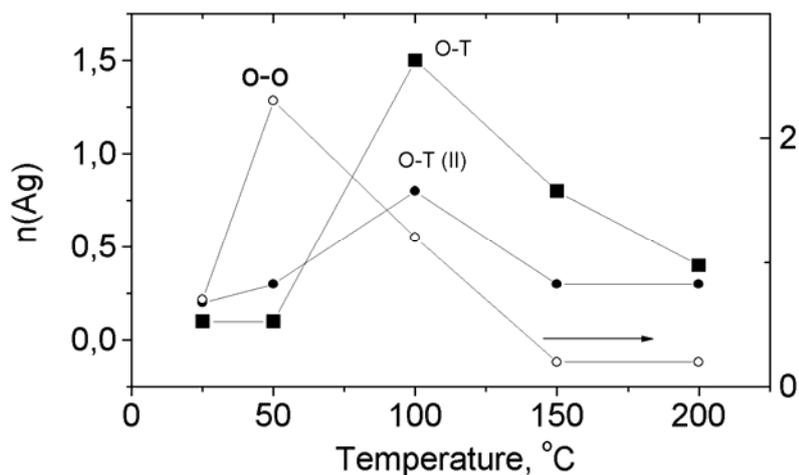


Рисунок 60.4.

Температурная зависимости заполнения серебром первой координационной сферы октаэдрических позиций (**O-O**) и первой и второй координационной сфер тетраэдрических позиций (**O-T** и **O-T(II)**), соответственно, вокруг атома серебра, помещённого в октаэдрическую позицию для $\text{Ag}_{0.55}\text{TiTe}_2$.

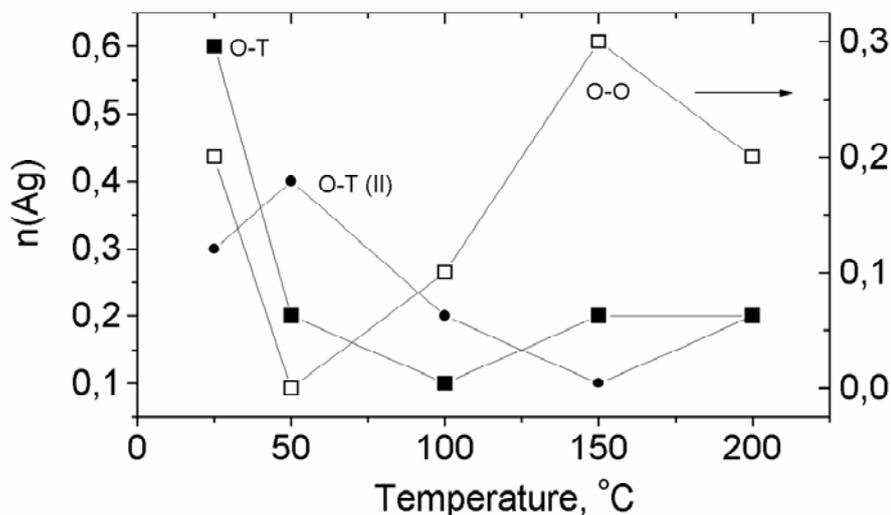


Рисунок 60.4.

Температурная зависимости заполнения серебром первой координационной сферы октаэдрических позиций (**O-O**) и первой и второй координационной сфер тетраэдрических позиций (**O-T** и **O-T(II)**), соответственно, вокруг атома серебра, помещённого в октаэдрическую позицию для $\text{Ag}_{0.75}\text{TiTe}_2$ [46.4].

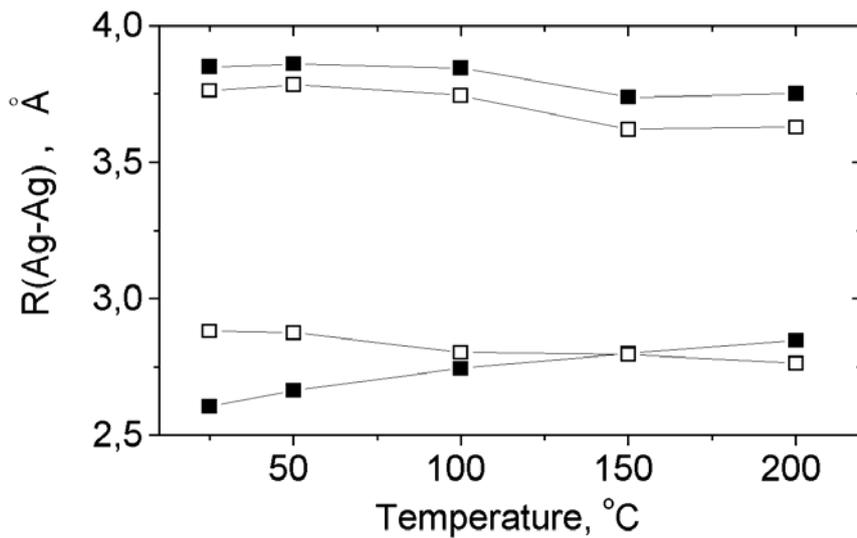


Рисунок 61.4.

Температурные зависимости расстояния между атомами серебра $r(\text{Ag-Ag})$ в октаэдрических и тетраэдрических позициях (нижние кривые) и в октаэдрических позициях (верхние кривые) для $Ag_{0.55}TiTe_2$ (тёмные символы) и $Ag_{0.75}TiTe_2$ (пустые квадраты) [46.4].

Ясно также, что этот эффект должен иметь место и в случае $Ag_{0.55}TiTe_2$. Однако, экспериментально вблизи температуры коллапса поляронной зоны наблюдается прямо противоположное увеличение интенсивности пика, соответствующего заполнению тетра-позиций. Очевидно, что такое усиление заполнения возбуждённых позиций указывает на смягчение решётки и ослабления связи атома серебра с основной позицией. Как представляется, единственным объяснением этого противоречия может служить размягчение решётки вследствие роста диэлектрической проницаемости, наблюдающееся при концентрации серебра ниже порога протекания и отсутствующее при запороговых концентрациях.

Следует отметить, что все эти перераспределения серебра между основной и возбуждённой позицией наблюдаются только при температурах, близких к температуре коллапса поляронной зоны. Как видно из Рис. 59.4. и 60.4. дальнейший нагрев приводит к восстановлению равновесной ситуации. Очевидно, это связано с немонотонной температурной зависимостью ширины поляронной зоны, в полном соответствии с теоретическими представлениями.

Правильность модели температурной зависимости заполнения тетраэдрических и октаэдрических позиций подтверждается температурной зависимостью расстояния между ними, см. Рис. 61.4. Легко видеть, что с ростом температуры расстояние между тетра- и октаэдрическими позициями убывает для $Ag_{0.75}TiTe_2$ и возрастает для $Ag_{0.55}TiTe_2$. Очевидно, что это можно связать

с разной температурной зависимостью заполнения тетра-позиций и, вызванного этим, различия в величине энергии кулоновского отталкивания между атомами (или ионами) серебра в эти позиции.

4.3.4.1.3 Влияние спинового расщепления поляронной зоны на термодинамику интеркалатных соединений с переходными металлами

Итак, положение и ширина поляронной зоны могут существенно влиять на термодинамику соединений. Казалось бы, это относится только к материалам, у которых поляронная зона расположена непосредственно на уровне Ферми – соединениям с серебром и, в некоторых случаях, с литием, но уж никак не к соединениям с переходными металлами. Однако, как было показано в Главе 2, поляронная зона именно в случае интеркалатов с переходными металлами способна к спиновому расщеплению. Наблюдавшиеся величины расщеплений для систем Cr_xTiSe_2 (фотоэмиссионные спектры, см. Рис. 27.2), Cr_xTiTe_2 и Fe_xTiTe_2 (ARPES, см. Рис. 32.2. и 37.2) составляет около 1 эВ в случае интеркаляции Cr и 0,5 эВ в случае Fe. Ясно, что эту величину следует сравнить с глубиной залегания поляронной зоны под уровнем Ферми, которую, согласно приведённым результатам можно определить как I/β , где I - потенциал ионизации внедрённой примеси I , а β - постоянную экранирования, определённую из Рис. 52.4 и составляющую для TiSe_2 $\beta = 33$. Поскольку $I_{\text{Cr(III)}} = 31$ эВ [58.2], то, соответствующая поляронная зона в Cr_xTiSe_2 залегает на глубине примерно 0,94 эВ. Аналогично, принимая β в TiTe_2 такой же как и в случае TiSe_2 , для железа имеем $I_{\text{Fe(II)}} = 16,188$ [58.2] и, стало быть, глубина залегания поляронной зоны составляет $\beta I_{\text{Fe(II)}} = 0,49$ эВ. Легко видеть, что эти величины практически совпадают с наблюдаемыми экспериментально. С другой стороны, величина спинового расщепления этой зоны составляет 0,95 эВ в случае Cr и около 0,5 эВ в случае Fe. Таким образом, одна из спиновых подзон оказывается расположенной практически непосредственно на уровне Ферми, что и подтверждается ARPES – спектрами этих материалов. Следовательно, тезис об устойчивости материалов, интеркалированных переходными металлами во всей доступной области растворимости последних, оказывается сомнителен. По существу, возможность спинового расщепления и попадания одной из спиновых подзон на уровень Ферми стирает принципиальную грань между материалами с благородными и переходными металлами. Это обстоятельство заставляет отказаться от простых представлений об устойчивости однородного состояния интеркалатов с переходными металлами при любых температурах и концентрациях интеркаланта.

В то же время, малость коэффициента диффузии переходных металлов в решётке интеркалатного соединения препятствует формированию хорошо наблюдаемых кристаллов с разным химическим составом. Можно, скорее, ожидать формирования нано-масштабных

неоднородностей состава, вызванных неустойчивостью однородного распределения носителей заряда. Действительно, во многих материалах, интеркалированных переходными металлами наблюдается формирование состояния спинового стекла, характеризующегося как раз такой, как описано выше, нано-масштабной неоднородностью в распределении внедрённых атомов, см., например, [60.2, 54.3, 55.3, 59.3, 62.3]. Конечно, причиной тому может служить не только обсуждаемая неустойчивость однородного распределения носителей заряда, но и простая неустойчивость сверхструктуры, особенно при концентрациях, далёких от тех, что соответствуют кратному соотношению между концентрацией атомов примеси и узлов, доступных для заполнения. Однако, простые арифметические подсчёты позволяют предположить возможность присутствия и обсуждаемого вклада. Так, например, для системы Cr_xTiSe_2 состояние спинового стекла наблюдается при концентрациях хрома $x < 0,5$. Поскольку хром в этом материале трёхвалентен, то такое его содержание соответствует внесению в решётку 1,5 электронов, в расчёте на формульную единицу. Очевидно, что в случае спиново – расщеплённой поляронной зоны условием устойчивости однородного состояния станет заполнение более чем наполовину обеих спиновых подзон, т.е. область от 0,5 – до 1 и от 1,5 – до 2 электрона на формульную единицу. Эти области соответствуют содержанию хрома $0,17 < x < 0,33$ и $0,5 < x < 0,66$. Поскольку нижняя из спиновых подзон залегает на глубине почти 1 эВ ниже уровня Ферми исходного TiSe_2 , то можно ожидать, что она будет заполнена всегда, при всех концентрациях хрома. Это может произойти за счёт перекачки электронов из зоны проводимости и валентной зоны TiSe_2 в поляронную зону. Поэтому причины наличия концентрационных неоднородностей в области $x = 0 - 0,33$ не вполне понятны. Возможно, к этому приводит недостаточно аккуратная термическая обработка материала, приводящая к наличию дефектности в подрешётке хрома. С другой стороны, в ARPES-спектрах $\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$ наблюдалось частичное (и не маленькое!) заполнение верхней спиновой подзоны, см. Рис. 35.2. Возможно, характер взаимодействия зон решётки-матрицы с поляронной зоной более сложен и всегда существует ненулевое заполнение верхней спиновой подзоны, что и обеспечивает возникновение концентрационных неоднородностей. В то же время, совершенно чётко наблюдается граница устойчивости однородного состояния $x = 0,5$. При этой концентрации более не наблюдается спин-стеклового состояния и соответствующих флуктуаций концентрации хрома, что хорошо видно из Рис. 62.4.

Если принять, что верхняя спиновая подзона слегка заполнена при всех концентрациях хрома, то это обстоятельство полностью согласуется с предложенной моделью устойчивости однородного состояния материала в случае заполнения поляронной зоны более, чем наполовину.

Ещё одно свидетельство существенно неоднородного распределения носителей заряда обнаруживается при исследовании кинетических свойств монокристаллов $\text{Fe}_{1/2}\text{TiSe}_2$ и $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$ в

области низких температур. Зависимость сопротивления первой из указанных систем в области

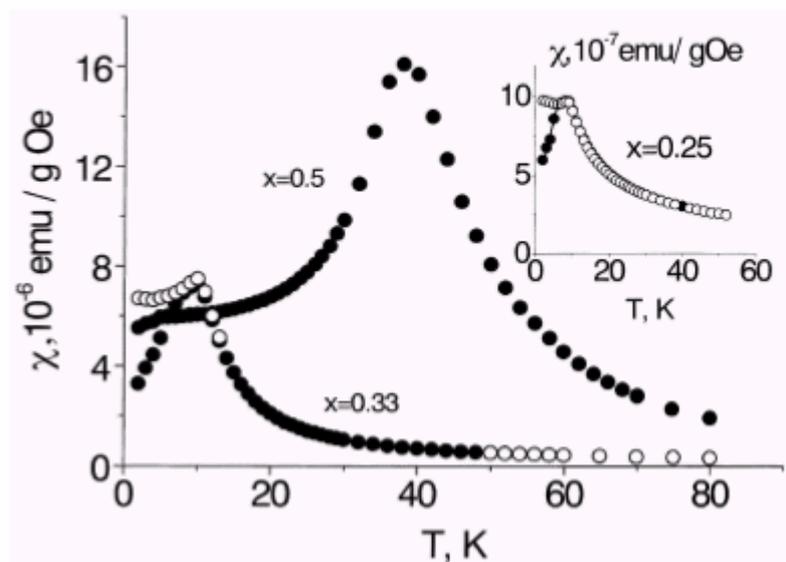


Рисунок 62.4.

Температурная зависимость восприимчивости Cr_xTiSe_2 с различным содержанием хрома из работы [54.3]. Светлые символы относятся к образцам, охлаждённым в магнитном поле, тёмные – к охлаждённым без поля. Видно, что при $x = 0,25$ и $0,33$ наблюдается различие между образцами, охлаждёнными в поле и без оно, свидетельствующее о спин-стекольном состоянии. При $x = 0,5$ такое различие отсутствует.

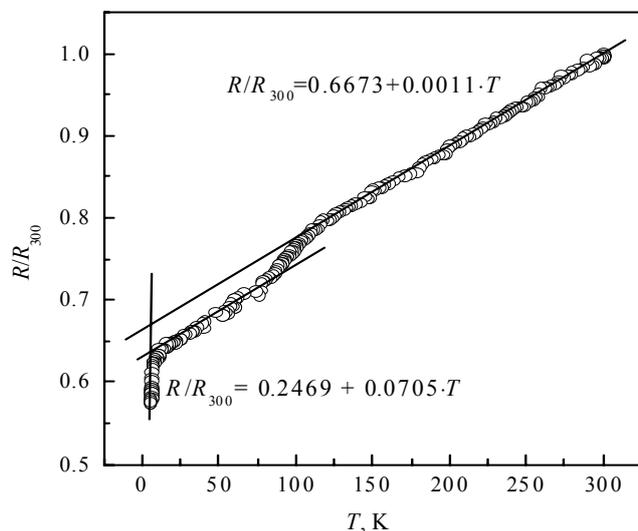


Рисунок 63.4.

Температурная зависимость сопротивления монокристалла $\text{Fe}_{1/2}\text{TiSe}_2$ в направлении вдоль базисной плоскости. Аномалия при 100 К совпадает с температурой точки Нееля. Линиями показаны линейные аппроксимации. Видно, что выше и ниже точки Нееля наклон зависимости практически не изменяется, тогда как при низкотемпературном переходе (2,6 К) наклон изменяется более чем в 500 раз. Именно это даёт основание идентифицировать этот переход как переход в сверхпроводящее состояние.

температур 300 – 2 К показана на Рис. 63.4. и, наряду с ожидавшейся аномалией при температуре 100 К, соответствующей точке Нееля, демонстрирует резкое падение при температурах ниже 3 К. Очевидно, что такое падение может быть связано с возникновением сверхпроводящего состояния. Действительно, подробное исследование этого температурного интервала для обеих систем показало температурную зависимость, характерную для сверхпроводящего перехода, Рис. 64.4.

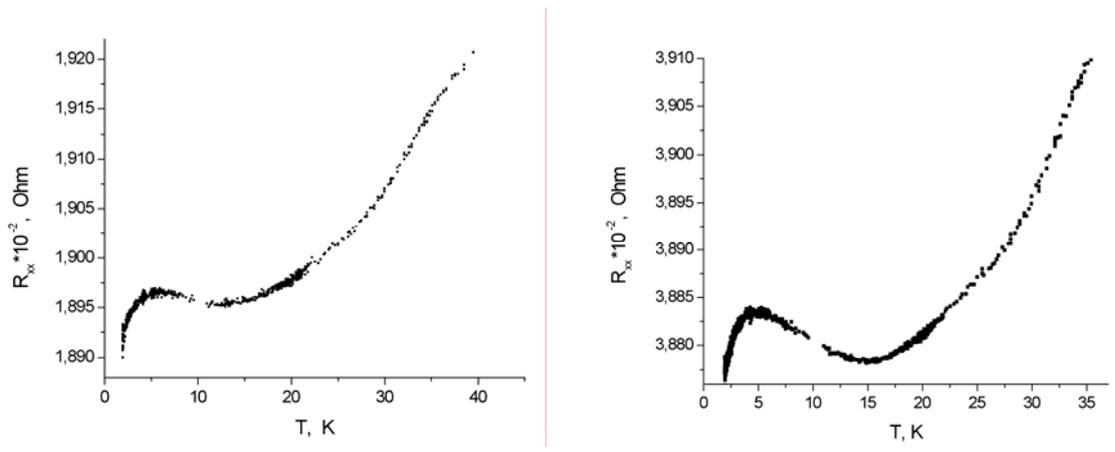


Рисунок 66.4.

Сопротивление монокристаллов $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$ (слева) и $\text{Fe}_{1/2}\text{TiSe}_2$ (справа) в направлении базисной плоскости вблизи низкотемпературного перехода. Вид зависимости характерен для перехода в сверхпроводящее состояние.

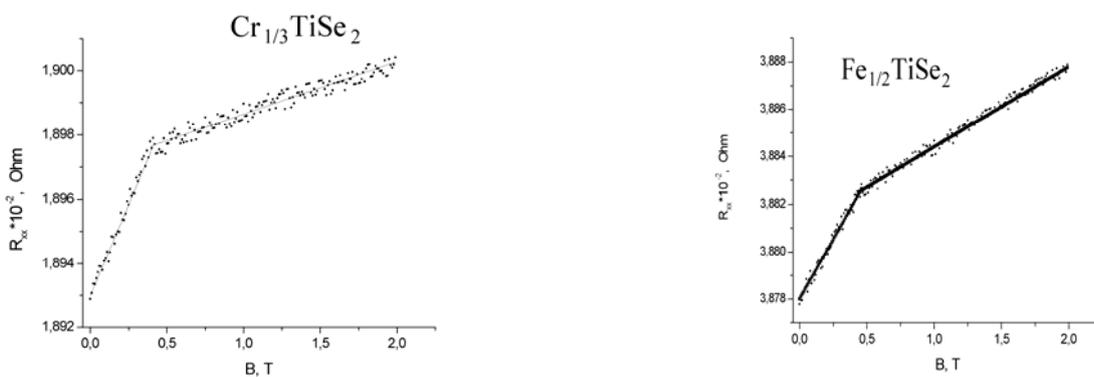


Рисунок 67.4.

Зависимость сопротивления монокристаллов $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$ (слева) и $\text{Fe}_{1/2}\text{TiSe}_2$ (справа) от напряжённости магнитного поля. Излом связан, по всей видимости, с подавлением сверхпроводящего состояния.

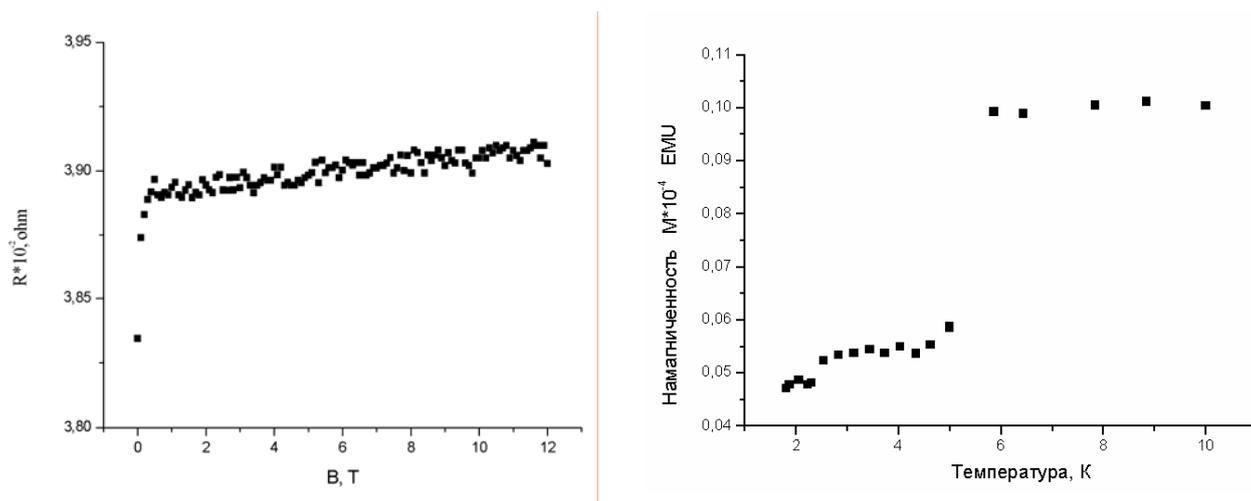


Рисунок 66.4.

Слева - зависимость поперечного магнетосопротивления монокристалла $\text{Fe}_{1/2}\text{TiSe}_2$ от внешнего магнитного поля. Хорошо видно, что в полях, превышающих критическое поле подавления сверхпроводящего состояния и вплоть до 12 Тл сопротивление сохраняет линейный ход. Справа - температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла $\text{Fe}_{1/2}\text{TiSe}_2$ вблизи перехода в сверхпроводящее состояние. Видно, что переход сопровождается уменьшением положительной восприимчивости примерно в 2 раза. То обстоятельство, что восприимчивость уменьшается не до отрицательной величины, говорит о неоднородности образца.

Для обоих материалов на зависимости сопротивления от внешнего магнитного поля наблюдается излом (Рис. 65.4.), который можно интерпретировать как результат подавления сверхпроводящего состояния. Дальнейшее увеличение напряжённости внешнего магнитного поля вплоть до 12 Тл не приводит к дополнительным аномалиям, зависимость остаётся линейной, см. Рис. 66.4. Это указывает на существование только одного механизма взаимодействия носителей заряда с магнитным полем. Стало быть переход при $T \sim 3$ К действительно, скорее всего, связан с переходом в сверхпроводящее состояние.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла $\text{Fe}_{1/2}\text{TiSe}_2$ (аналогичные измерения для монокристаллов $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$ выполнить не удалось из-за их малого размера) демонстрирует уменьшение положительной величины сигнала при обсуждаемом переходе. Это может быть результатом возникновения диамагнитного вклада от сверхпроводящей фазы. Однако, то обстоятельство, что величина положительного сигнала изменяется всего в 2 раза и не обращается даже в ноль, свидетельствует о том, что содержание сверхпроводящей фазы сравнительно невелико. В то же время восприимчивость явно выходит на постоянное значение

при охлаждении ниже 4 К. Следовательно, такая неоднородность не является следствием неоконченности перехода материала в сверхпроводящее состояние.

Возникает естественный вопрос: каков может быть механизм возникновения при охлаждении неоднородного состояния в образце, однородном при комнатной температуре? Очевидно, что причину такой неоднородности следует связывать только с перераспределением электронов, поскольку диффузионная подвижность всех атомов при столь низких температурах пренебрежимо мала.

По моему мнению, возможный ответ на этот вопрос заключается в неустойчивости однородного состояния в случае поляронной природы носителей заряда. Поскольку валентное состояние железа в данном случае – Fe^{2+} , а хрома – Cr^{3+} , то общая концентрация электронов, внесённых в решётку при таком уровне интеркалирования составляет 1 электрон на формульную единицу. Если предположить, что поляронная зона в обоих случаях спиново расщеплена, то такая концентрация соответствует заполнению нижней спиновой подзоны и попаданию уровня Ферми в щель между ними. Этот вывод получил своё экспериментальное подтверждение для системы Cr_xTiSe_2 , однако для Fe_xTiSe_2 остаётся на уровне правдоподобного предположения. Действительно, для НТ-фазы $\text{Fe}_{1/2}\text{TiSe}_2$ наблюдается активационная зависимость проводимости, см. Рис. 67.4., однако пока нет доказательств спиновой природы наблюдаемой щели.

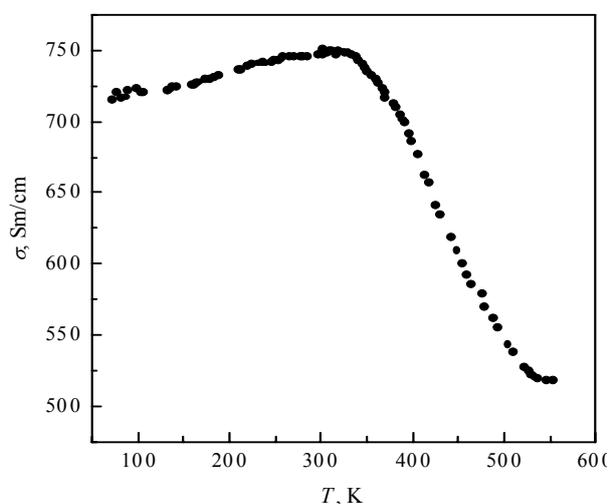


Рисунок 67.4.

Температурная зависимость проводимости медленно охлаждённого поликристаллического образца $\text{Fe}_{0,5}\text{TiSe}_2$. При температуре ниже 300 К явно наблюдается активационный участок.

Таким образом, в случае точного соответствия содержания интеркаланта концентрации примесных электронов 1 электрон на формульную единицу, сверхпроводимость невозможна, как по причине отсутствия свободных электронов, так и по причине их спиновой поляризации. Очевидно, однако, что возможно присутствие в исследованных кристаллах небольшой дефектности, связанной с увеличением истинного содержания примеси по сравнению с номинальной величиной. Это представляется возможным, поскольку содержание примеси определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа, имеющего ошибку $\sim 2 - 3$ масс. %. Тогда неизбежным будет очень небольшое заполнение верхней спиновой подзоны на фоне

полностью заполненной нижней. В такой ситуации однородное состояние не может быть устойчиво, что и приводит к распаду на фазы обогащённые и обеднённые носителями. Поскольку сверхпроводящий эффект невелик, то можно предположить, что он вызван фазой, обогащённой электронами. При этом, характерный размер неоднородностей не может превышать его же в случае образования спинового стекла и не может быть зафиксирован дифракционными методами.

4.3.5 Термодинамика интеркалатных материалов. Заключение.

Итак, как видно из приведённого экспериментального материала, интеркаляция диселенида и дителлурида титана переходными металлами и серебром приводит к формированию примесных поляронов. Влияние их на термодинамику материалов может быть сведено к двум основным аспектам.

Во-первых, интеркаляция приводит к формированию вблизи уровня Ферми узких зон с высокой плотностью состояний. Само по себе это эквивалентно легированию примесью с энергией связи валентных электронов близкой к энергии Ферми в рассматриваемом материале. В случае, если бы дополнительный донорный уровень образовывался бы при более низких энергиях, его вклад в термодинамику был бы пренебрежимо мал. Однако, увеличение плотности состояний на уровне Ферми приводит к заметному смягчению решётки вследствие экранирования электронами проводимости межатомных взаимодействий. Эффективность такой экранировки зависит от концентрации примеси. Причём, зависит не монотонно. В области концентрации примеси, где её можно рассматривать как изолированную, эффективность экранировки прямо пропорциональна содержанию примеси. Дальнейший рост концентрации примеси приводит к уширению примесной зоны и уменьшению плотности состояний в ней. Это может приводить как к усилению так и к ослаблению экранировки. Первое может получиться при достаточно глубоком залегании примесной зоны под уровнем Ферми. Второе – при совпадении или близости энергии примесного уровня и энергии Ферми.

В любом случае, изменение эффективности экранировки при изменении содержания примеси приводит к концентрационной зависимости упругих свойств решётки и, следовательно, накладывает отпечаток на поведение термодинамических функций. С одной стороны, концентрационная зависимость упругих постоянных не позволяет пренебречь концентрационной зависимостью вибрационного вклада в энтропию примесного иона. Это приближение было с успехом использовано для интерпретации термодинамических свойств многих материалов и стало уже традиционным, однако, в данном случае, от него приходится отказаться. С другой стороны, концентрационная зависимость упругости решётки влияет на упругий вклад взаимодействия примесного иона с ближайшим окружением, по крайней мере, в той области концентрации

примеси, где её уже нельзя рассматривать как изолированную. Это приводит к невозможности считать данный вклад в энтальпию примесного иона постоянным.

Таким образом, параметры электронной подсистемы – положение уровня Ферми, плотность состояний вблизи него – оказывают существенное влияние на характеристики подсистемы примесных ионов. Это означает, что переменные, описывающие состояние подсистемы электронов и решётки нельзя более считать независимыми. Возможность использования именно такого подхода обеспечила успех классических термодинамических представлений в материалах с не-поляронной формой носителей заряда.

На первый взгляд поляронный механизм локализации носителей кажется не единственным при котором справедливы указанные ограничения. Например, можно ожидать аналогичных эффектов в случае резонансного попадания примесного уровня на уровень Ферми в узкощелевых полупроводниках. Однако, такой донорный центр имеет эффективный радиус намного превосходящий параметры решётки. Следовательно, уширение примесной зоны в такого рода материалах начинается уже с весьма малых концентраций примеси, не обеспечивающих экранирование достаточно эффективное чтобы быть зафиксированным экспериментально. Уширение в этом случае, очевидно, будет всегда приводить только к ослаблению экранирования и, следовательно, его эффекта. Поляронный же механизм локализации позволяет накопить достаточно высокую концентрацию локализованных состояний чтобы эффект экранировки стал заметен.

Во-вторых, принципиальным свойством поляронного типа локализации является температурная зависимость ширины примесной зоны. Это означает, что эффективность экранировки, описанной выше, зависит не только от концентрации примеси, но и от температуры. С другой стороны, переход при котором изменяется диэлектрическая проницаемость есть фазовый переход первого рода. Следовательно, в области концентраций примеси, где экранировка достаточно эффективна, можно ожидать, что изменение степени локализации поляронов при изменении температуры будет сопровождаться фазовым переходом первого рода. Но эффективность экранировки зависит от концентрации примеси. Стало быть, поляронный тип локализации носителей заряда накладывает условие на тип перехода в зависимости от концентрации примеси.

При переходе первого рода на плоскости (температура – концентрация примеси) неизбежно наблюдается область смеси фаз. Стало быть, эффективность экранировки есть как раз тот параметр, который отвечает за устойчивость однородного состояния материала при изменении степени локализации носителей заряда в случае их поляронной природы. Поскольку эффективность экранировки связана с шириной поляронной зоны, а она, в свою очередь, определяется степенью перекрытия волновых функций локализованных электронов, то роль

критической точки в обсуждаемых материалах играет порог протекания по волновым функциям поляронов. Именно эта точка отделяет диапазон концентраций примеси, где изменение температуры приводит к образованию области смеси фаз (фазовый переход первого рода) от того, где материал сохраняет однородность во всём интервале доступных температур.

Именно эта особенность носителей заряда поляронного типа приводит к наблюдению ряда странных, на первый взгляд, эффектов типа обратимого упорядочения примеси при нагреве или существования критической концентрации примеси, ниже которой материал не может быть однороден. Как следует из приведённого экспериментального материала, распад однородного материала на две фазы с разным содержанием интеркаланта при нагреве является следствием первородности фазового перехода, сопровождающего изменение степени локализации поляронов при изменении температуры. Ясно видно, что этот эффект является чисто электронным и наблюдается как в случае интеркаляции серебром, так и в случае переходных металлов и связан с неустойчивостью однородного состояния материала при заполнении поляронной зоны менее, чем наполовину. Это означает, что состав образующихся при распаде фаз обусловлен устойчивостью их электронной конфигурации – заполнению поляронной зоны не менее чем наполовину или её полному опустошению. Достичь этого можно перераспределением электронов в пределах образца. Видно также, что если в материале присутствует сорт подвижных частиц, способных скомпенсировать эти электронные неоднородности, например, ионы интеркалированных атомов, то наблюдается полноценная смесь фаз с различным химическим составом. Если же таких частиц нет, то наблюдается возникновение мелкомасштабных неоднородностей. Как представляется, этот механизм может быть ответственен за возникновение равновесных неоднородностей состава, наблюдаемых не только в интеркалатных материалах, но и во многих других, обладающих поляронным типом локализации носителей заряда – ВТСП, манганитах и пр.

Следует отметить, что исследования термодинамики материалов с поляронным типом носителей заряда находятся только в начальной стадии. Представленная работа скорее свидетельствует о неприменимости традиционных подходов в этом случае, нежели предлагает модель с некой степенью законченности. Однако, надёжно установлено, что причины неприменимости традиционных подходов состоят в наличии эффективной экранировки носителями заряда межатомных взаимодействий вмещающей решётки и, следовательно, поиск адекватной модели должен происходить на пути исследования именно этого явления.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Полярная форма локализации носителей заряда приводит к неустойчивости однородного состояния материала в температурном интервале между точкой коллапса полярной зоны и точкой термической диссоциации поляронов в случае заполнения полярной зоны менее чем наполовину.
2. В области умеренной концентрации поляронов изменение их степени локализации при коллапсе полярной зоны сопровождается фазовым переходом первого рода. В области предельно низкой и предельно высокой их концентрации этот переход является плавным. Концентрация, соответствующая тройной точке диаграммы, отделяющей области, где этот переход имеет разный род, соответствует порогу протекания по волновым функциям электронов локализованных в форме поляронов.
3. Влияние полярной формы локализации носителей заряда на термодинамические функции материала определяется вкладом носителей заряда в общую диэлектрическую проницаемость материала. В области умеренной концентрации поляронов этот вклад температурно зависим, что обеспечивает неустойчивость промежуточной степени локализации поляронов и первый род перехода от локализованного к делокализованному режиму.