

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уральский государственный
университет имени А.М. Горького»,
Научно-Исследовательский институт физики и прикладной
математики при УрГУ,
Институт физики металлов Уральского отделения Российской
Академии наук

На правах рукописи

ТИТОВ Александр Натанович

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТЕРМОДИНАМИКЕ
ИНТЕРКАЛАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С СИЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОН -
РЕШЁТОЧНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

диссертация на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Екатеринбург – 2005

О Г Л А В Л Е Н И Е

| | |
|---|----|
| Список использованных сокращений и обозначений..... | 1 |
| Введение..... | 2 |
| ГЛАВА 1. Структура слоистых дихалькогенидов переходных металлов IVb группы и их интеркалатных соединений | 7 |
| 1.1. Структура и химическая связь в слоистых дихалькогенидах переходных металлов(СДПМ) IVb группы..... | 7 |
| 1.1.1. Кристаллическая структура СДПМ..... | 7 |
| 1.1.2. Электронная структура СДПМ..... | 9 |
| 1.2. Влияние интеркаляции на кристаллическую и электронную структуру СДПМ (приближение жёсткой зоны)..... | 12 |
| 1.2.1. Структура интеркалатных соединений на основе СДПМ IVb группы | 12 |
| 1.2.1.1. Заполнение интеркалированными атомами различных кристаллографических позиций в пределах Ван-дер-Ваальсовой щели | 13 |
| 1.2.1.2. Неравномерное заполнение различных Ван-дер-Ваальсовых щелей (т.н. стадии интеркаляции)..... | 15 |
| 1.3. Экспериментальная часть. | 22 |
| 1.3.1. Фазовые диаграммы материалов со стадиями интеркаляции. Экспериментальный метод. | 22 |
| 1.3.2. Подготовка образцов | 25 |
| 1.3.4. Результаты и обсуждение | 28 |
| 1.3.4.1. Фазовые диаграммы материалов со стадиями интеркаляции. Экспериментальные результаты для Ag_xTiS_2 | 28 |
| 1.3.4.2. Влияние величины искажения решётки при интеркаляции на устойчивость стадий интеркаляции. | 32 |
| 1.2.1.3. Плоское упорядочение внедрённых атомов в пределах одной Ван-дер-Ваальсовой щели..... | 40 |
| 1.2.1.4. Упорядочение плоских сеток атомов примеси, уже упорядоченных в пределах Ван-дер-Ваальсовой щели, вдоль направления нормали к базисной плоскости..... | 42 |
| 1.2.1.4. Деформация решётки за счёт изменения размеров Ван-дер-Ваальсовой щели | 44 |
| 1.3. Заключение..... | 46 |
| Глава 2. Электронная структура TiX_2 и их интеркалатных соединений | 48 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 2.1. | Электронная структура дихалькогенидов титана..... | 48 |
| 2.1.1. | Фотоэмиссионная спектроскопия TiS_2 , и TiSe_2 | 52 |
| 2.1.2. | ARPES-результаты исследования электронной структуры TiS_2 и TiSe_2 | 55 |
| 2.1.3. | Электронная структура TiTe_2 | 60 |
| 2.1.4. | Общие закономерности электронной структуры дихалькогенидов титана..... | 61 |
| 2.2. | Электронная структура интеркалатных соединений дихалькогенидов титана..... | 64 |
| 2.2.1. | Электронная структура интеркалатных соединений щелочных металлов | 64 |
| 2.2.2. | Электронная структура интеркалатных соединений серебра и переходных металлов..... | 70 |
| 2.3. | Экспериментальные результаты и их обсуждение | 82 |
| 2.3.1. | ARPES – результаты для $\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$ | 93 |
| 2.3.2. | ARPES – результаты для $\text{Fe}_{1/4}\text{TiTe}_2$ | 100 |
| 2.3. | Заключение..... | 102 |
| Глава 3. | Влияние интеркаляции на электрические и магнитные свойства дихалькогенидов титана..... | 105 |
| 3.1. | Общетеоретические соображения..... | 105 |
| 3.1.1. | Экспериментальное установление роли рассеяния в локализации носителей заряда в интеркалатных материалах. Результаты и обсуждение..... | 108 |
| 3.2.1. | Электрические и магнитные свойства Ag_xTiS_2 . Литературные данные..... | 112 |
| 3.2.2. | Электрические и магнитные свойства Ag_xTiS_2 . Экспериментальные результаты и их обсуждение | 115 |
| 3.3. | Электрические свойства других интеркалатных соединений. Литературные данные..... | 127 |
| 3.3.1. | Электрические свойства Li_xTiS_2 | 127 |
| 3.3.2. | Электрические свойства Ti_xTiS_2 | 128 |
| 3.3.3. | Электрические свойства M_xTiS_2 , $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ | 129 |
| 3.4. | Электрические свойства других интеркалатных соединений. Экспериментальные результаты и их обсуждение..... | 130 |
| 3.4.1. | Электрические и магнитные свойства Ag_xTiSe_2 | 130 |
| 3.4.2. | Влияние интеркаляции серебром на электрон-решёточную аномалию в диселениде титана..... | 136 |

| | | |
|------------|--|-----|
| 3.4.3. | Электрические свойства Fe_xTiSe_2 | 139 |
| 3.5. | Магнитные свойства соединений дихалькогенидов титана, интеркалированных переходными металлами..... | 144 |
| 3.5.1. | Общие положения..... | 144 |
| 3.5.2. | Магнитные свойства M_xTiX_2 , $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$; $X = Se, Te$. Эффективный магнитный момент. Экспериментальные данные и их обсуждение. | 146 |
| 3.5.3. | Магнитные упорядочения в M_xTiX_2 | 152 |
| 3.5.3.1. | Магнитные упорядочения в M_xTiS_2 . Краткие литературные данные. ... | 152 |
| 3.5.3.2. | Магнитные упорядочения в M_xTiX_2 , $X = Se, Te$. Экспериментальные результаты. | 153 |
| 3.5.3.2.1. | Магнитные свойства Fe_xTiSe_2 | 154 |
| 3.5.3.2.2. | Магнитные свойства Cr_xTiSe_2 | 156 |
| 3.5.3.2.3. | Магнитные свойства Co_xTiSe_2 | 159 |
| 3.5.3.2.4. | Магнитные свойства Ni_xTiSe_2 | 160 |
| 3.5.3.2.5. | Магнитные свойства Mn_xTiSe_2 | 161 |
| 3.5.4. | Магнитные свойства M_xTiSe_2 – материалов. Заключение..... | 162 |
| 3.5.5. | Магнитные свойства интеркалатные соединений переходных металлов на основе $TiTe_2$ | 163 |
| 3.5.5.1. | Магнитные свойства Co_xTiTe_2 | 163 |
| 3.5.5.2. | Магнитные свойства Fe_xTiTe_2 | 164 |
| 3.6. | Влияние природы интеркалированного металла на характер локализации носителей заряда..... | 164 |
| 3.6.1. | Электрические свойства Co_xTiSe_2 | 164 |
| 3.6.2. | Электрические свойства Ni_xTiSe_2 | 166 |
| 3.6.3. | Электрические свойства Cr_xTiSe_2 | 170 |
| 3.6.4. | Электрические свойства Mn_xTiSe_2 | 173 |
| 3.6.5. | Электрические свойства интеркалатов на основе $TiSe_2$. Заключение. | 175 |
| 3.7. | Электрические свойства интеркалатных соединений на основе дителлурида титана. Экспериментальные результаты..... | 176 |
| 3.7.1. | Электрические свойства Ag_xTiTe_2 | 176 |
| 3.7.2. | Электрические свойства Fe_xTiTe_2 | 182 |
| 3.7.3. | Электрические свойства Co_xTiTe_2 | 185 |
| 3.7.4. | Электрические свойства интеркалатных соединений на основе $TiTe_2$. | |

| | | |
|------------|---|-----|
| | Заключение..... | 187 |
| 3.8. | Электрические и магнитные свойства интеркалатов дихалькогенидов титана. Заключение..... | 187 |
| Глава 4. | Термодинамика интеркалатных соединений дихалькогенидов титана | 191 |
| 4.1. | Введение..... | 199 |
| 4.2. | Термодинамика поляронов. Общие принципы..... | 192 |
| 4.3. | Термодинамика интеркалатных материалов..... | 199 |
| 4.3.1. | Определение термодинамических параметров методом ЭДС электрохимических ячеек. Методика..... | 199 |
| 4.3.2. | Экспериментальные результаты исследования термодинамики интеркалатных материалов. Соединения лития. Литературные данные | 203 |
| 4.3.3. | Термодинамика интеркалатных материалов. Соединения серебра. Экспериментальные результаты и их обсуждение..... | 206 |
| 4.3.3.1. | Ag_xTiS_2 | 206 |
| 4.3.3.2. | Другие интеркалатные соединения с серебром. Общие замечания..... | 216 |
| 4.3.3.3. | Ag_xTiTe_2 | 217 |
| 4.3.3.3.1. | Температурная зависимость степени локализации поляронов и её влияние на фазовую диаграмму Ag_xTiTe_2 | 223 |
| 4.3.3.3.2. | Термическая устойчивость упорядоченных фаз Ag_xTiTe_2 | 229 |
| 4.3.3.4. | Мисфитные соединения на основе дисульфида титана..... | 234 |
| 4.3.3.5. | Ag_xTiSe_2 | 241 |
| 4.3.3.6. | Термодинамика дихалькогенидов титана интеркалированных серебром. Заключение. | 249 |
| 4.3.4. | Термодинамика дихалькогенидов титана, интеркалированных переходными металлами. Состояние проблемы..... | 250 |
| 4.3.4.1. | Экспериментальные результаты и их обсуждение. | 253 |
| 4.3.4.1.1. | Влияние природы интеркаланта на род перехода, связанного с коллапсом поляронной зоны..... | 253 |
| 4.3.4.1.2. | Влияние концентрации интеркаланта на род перехода, связанного с коллапсом поляронной зоны..... | 257 |
| 4.3.4.1.3. | Влияние спинового расщепления поляронной зоны на термодинамику интеркалатных соединений с переходными металлами..... | 272 |
| 4.6. | Термодинамика интеркалатных материалов. Заключение..... | 278 |

| | |
|---------------------------|-----|
| Заключение..... | 282 |
| Выводы..... | 290 |
| Литература к Главе 1..... | 292 |
| Литература к Главе 2..... | 295 |
| Литература к Главе 3..... | 300 |
| Литература к Главе 4..... | 305 |