

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ДИСУЛЬФИДА ТИТАНА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО СЕРЕБРОМ

А. Н. Титов, Х. М. Биккин

Общепринято рассматривать электронные свойства интеркалатных соединений в рамках модели «жесткой зоны» [1], согласно которой интеркаляция должна приводить просто к увеличению концентрации носителей тока. Однако в работе [2] отмечалось, что при больших значениях x в Ag_xTiS_2 концентрация электронов проводимости практически не растет с ростом x .

Настоящая работа посвящена исследованию зависимости коэффициента Зеебека α , магнитной восприимчивости χ от температуры T и концентрации серебра x в Ag_xTiS_2 , а также края плазменного отражения с целью выяснения характера вливания интеркаляции на параметры спектра Ag_xTiS_2 стадий I и II.

Процедура приготовления и аттестации образцов, а также методика измерения термоэдс описаны в работах [3, 4]. Магнитная восприимчивость измерялась стандартным методом Фарадея в диапазоне температур 80—300 К. Оптические измерения проводились на автоматизированном спектрометре ИКС-21 при комнатной температуре.

Типичные экспериментальные результаты приведены на рисунке а, б. Поскольку магнитная восприимчивость практически не зависит от температуры, кривая $\chi(T)$ не приведена.

Для интерпретации температурной и концентрационной зависимости термоэдс было использовано известное соотношение [5]

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k}{e} \frac{kT}{\mu} \xi, \quad \xi = \frac{d \ln \sigma(\epsilon)}{d \ln \epsilon(\epsilon = \mu)}, \quad (1)$$

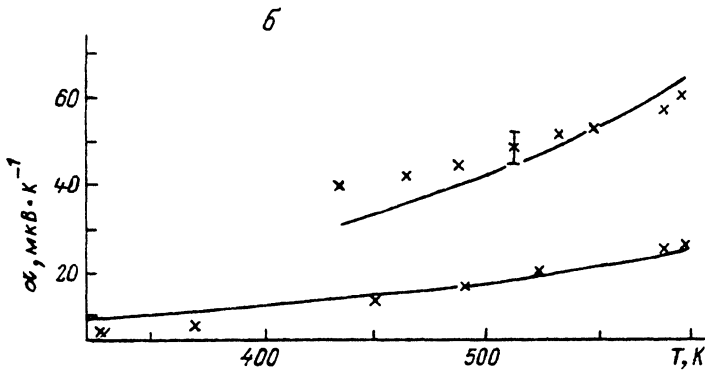
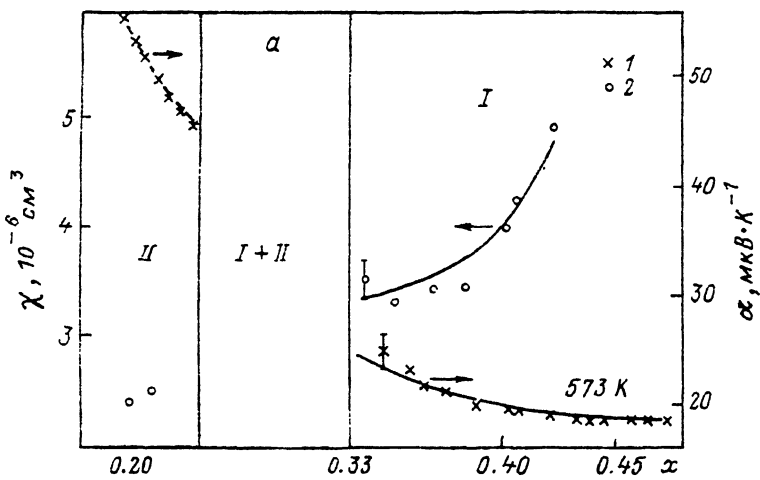
справедливое при условиях $\mu > 0$, $\mu/kT \gg 1$, которое выполняется по крайней мере для стадии I во всем диапазоне температур; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; e — заряд электрона; μ — химический потенциал; σ — статическая электропроводность.

Температурная и концентрационная зависимости μ определялись из решения уравнения электронейтральности

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\epsilon) f\left(\frac{\epsilon - \mu}{kT}\right) d\epsilon, \quad (2)$$

$f(x)$ — функция распределения Ферми—Дирака, N — концентрация ионов серебра в образце, $\rho(\epsilon)$ — плотность состояний носителей заряда.

Выбор функциональной зависимости $\rho(\epsilon)$ обусловлен тем, что при $x > 0.40$ коэффициент α практически перестает зависеть от x (см. рисунок, а), а магнитная восприимчивость χ резко возрастает. Этот факт позволяет предположить возникновение квазилокализованных состояний в зоне проводимости, связанных с интеркаляцией серебра. Аналогичный вывод был сделан и авторами работы [2], обнаружившими, что концентрация электронов проводимости при больших x не увеличивается с ростом содержания серебра. Поэтому $\rho(\epsilon)$ в настоящей работе выбиралось в виде суммы вкладов зонных электронов с квадратичным законом дисперсии $\rho_1(\epsilon)$ и поправки $\rho_2(\epsilon)$, имеющих вид лоренцевской кривой [6]



Зависимости коэффициента Зеебека α (1) и магнитной восприимчивости χ (2) от содержания серебра в Ag_xTiS_2 (а) и температуры (б).

Верхняя кривая: $x=0.21$, стадия II; нижняя кривая: $x=0.36$, стадия I.

$$\rho_1(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{(2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}}{2\pi^2 \hbar^3 C} \Theta(\varepsilon), & (3a) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{m}{\pi^2 \hbar^2 C} \Theta(\varepsilon), & (3б) \end{cases}$$

$$\rho_2(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{N\Delta}{(\varepsilon - E_d)^2 + \Delta^2}, \quad (3в)$$

m — эффективная масса носителей заряда, C — кристаллографический параметр, $\Theta(\varepsilon)$ — разрывная функция Хэвисайда. Случай (3а) соответствует трехмерным состояниям электрона в зоне проводимости, (3б) — двумерным. При вычислениях учитывалось, что дно зоны проводимости находится на границе зоны Бриллюэна в точке L .

Значения параметров m , E_d , Δ , ξ полученные из оптимизации зависимости $\alpha(x)$ приведены в табл. 1, а зависимости $\alpha(T)$ и $\alpha(x)$ для двумерного случая,

Таблица 1

Значения параметров m , E_d , Δ , ζ для Ag_xTiS_2 стадий I и II

Параметр	Трехмерный случай	Двумерный случай	
	I стадия	I стадия	II стадия
E_d , эВ	0.26	0.35	0.28
Δ , эВ	0.003	0.002	0.004
m/m_0	3.1	3.1	2.4
ζ	0.12	0.11	0.13

полученные с использованием формул (1)–(3) и параметров табл. 1, — на рисунке а, б.

Интерпретация данных по концентрационной зависимости магнитной восприимчивости основывалась на известной формуле [7]

$$\chi = \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \rho_1(\varepsilon) + \frac{1}{2} g_1^2 \mu_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \rho_2(\varepsilon), \quad (4)$$

где g и g_1 — факторы спектроскопического расщепления для свободных и квазилокализованных электронов, μ_B — магнетон Бора, $\rho_1(\varepsilon)$ и $\rho_2(\varepsilon)$ определяется формулами (3б) и (3в). Параметры g и g_1 находили из оптимизации зависимости $\chi(x)$. Для двумерной модели электронного газа Ag_xTiS_2 стадии I с параметрами E_d , Δ , m из табл. 1 и для найденных значений $g = 1.43$; $g_1 = 2.00$ зависимость $\chi(x)$ приведена на рисунке, а.

Для независимой оценки эффективной массы изучены ИК-спектры отражения поликристаллических образцов Ag_xTiS_2 стадии I (Табл. 2).

Зависимость $R(\omega)$, где ω — частота света, с высокой точностью аппроксимируется формулой Друде [8], а плазменная частота $\omega_p = (4\pi e^2 N/m)^{1/2}$ имеет правильную зависимость от концентрации.

Численное расхождение значений эффективной массы в табл. 1, 2 связано, вероятно, с низкой подвижностью квазилокализованных электронов, что естественно проявляется как возрастание их массы.

Удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических результатов позволяет считать, что предложенный вид $\rho(\varepsilon)$ (см. формулы (3б) и (3в)) в состоянии описать электронные свойства TiS_2 , интеркалированного серебром.

В заключение авторы хотели бы выразить благодарность Э. В. Галошиной и Ю. П. Сухорукову за помощь в проведении измерений.

Таблица 2

Значения плазменной частоты ω_p , концентрации свободных электронов N и эффективной массы m/m_0 для различных составов, полученные из обработки спектров плазменного отражения (m_0 — масса свободного электрона)

x	$\omega_p, 10^{-14} \text{ c}^{-1}$	$N, 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	m/m_0
0.350	20.00	5.33	4.24
0.367	20.29	5.62	4.34
0.380	20.44	5.77	4.38
0.420	22.26	6.35	4.27

Список литературы

- [1] Friend R. H. // *Revue de chimie minerale*. 1982. V. 19. P. 467—484.
- [2] Honders A., Young E. W. H., de Wit J. H. W., Broers C. H. J. // *Solid State Ionics*. 1983. V. 8. P. 115—119.
- [3] Титов А. Н., Биккин Х. М. // *ФТТ*. 1991. Т. 33. N 6. С. 1876—1878.
- [4] Титов А. Н., Биккин Х. М. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. N 4. С. 0000—0000.
- [5] Мотт Н., Дэвис Э. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М.: Мир, 1974. 472 с.
- [6] Блатт Ф. Дж., Шредер П. А., Фойлз К. Л., Грейг Д. *Термоэлектродвижущая сила металлов*. М.: Металлургия, 1980. 274 с.
- [7] Уайт Р. М. *Квантовая теория магнетизма*. М.: Мир, 1972. 306 с.
- [8] Цидильковский И. М. *Зонная структура полупроводников*. М.: Наука, 1978. 328 с.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
4 января 1992 г.
В окончательной редакции
26 марта 1992 г.