

ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК В ДИТЕЛЛУРИДЕ ТИТАНА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОМ СЕРЕБРОМ

© А. Н. Титов

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия
(Поступила в Редакцию 29 марта 1996 г.)

Ранее было показано [1,2], что в системе Ag-TiTe_2 наблюдаются три однофазные области, связанные с различным упорядочением атомов серебра внутри Ван-дер-Ваальсовой щели: $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$ ($0.55 < x < 0.57$), $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ ($0.65 < x < 0.75$) и AgTiTe_2 ($0.95 < x < 1.0$). Эти фазы обнаруживают несколько переходов от металлической зависимости проводимости к полупроводниковой при изменении внешних параметров. Один из них проявляется в значительном уменьшении проводимости (примерно в 10^3 раз) при переходе от TiTe_2 к $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$. При этом происходит смена характера температурной зависимости с металлической для TiTe_2 на полупроводниковую с энергией активации 0.12eV для $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$. Дальнейшее увеличение содержания серебра приводит к росту проводимости в $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ и восстановлению металлического типа проводимости.

Для объяснения этого перехода в работе [2] была предложена модель, согласно которой внедрение серебра в TiTe_2 приводит к образованию полосы локализованных состояний (ПЛС), перекрывающейся с зоной проводимости и захватывающей уровень Ферми в фазе $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$. Металлизация при увеличении содержания серебра связывалась с заполнением ПЛС электронами и выходом уровня Ферми в зону проводимости.

Температурные зависимости проводимости и коэффициента Зеебека для образцов, которые остаются однофазными при охлаждении [2] с $x = 0.735$ и 0.675 , измеренные при низких температурах (рис. 1), хорошо согласуются с изложенной моделью, поскольку резкое падение проводимости в $\text{Ag}_{0.676}\text{TiTe}_2$ при температуре, близкой к 80K , может быть связано с вымораживанием свободных носителей, возбужденных из ПЛС. При выходе уровня Ферми в зону проводимости ($x = 0.735$) такой диэлектризации при охлаждении больше не происходит.

Серьезные трудности, однако, возникают при попытке объяснения концентрационной зависимости проводимости (рис. 2) в рамках данной модели. Суть их состоит в том, что если каждый атом серебра в

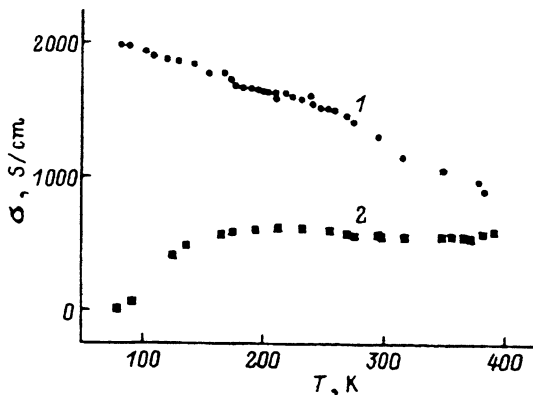


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости на постоянном токе для богатого (1) и бедного (2) серебром образцов из области гомогенности фазы $Ag_{3/4}TiTe_2$.

x : 1 — 0.735, 2 — 0.675.

фазе $Ag_{1/2}TiTe_2$ создает одно двухэлектронное состояние, то заполнение их может наблюдаться только при $x \approx 1$. Для преодоления этой трудности кажется разумным сделать некоторые предположения о природе локализованных состояний, возникающих при внедрении серебра в $TiTe_2$.

Как указывалось в [2], внедрение серебра в решетку $TiTe_2$ приводит к уменьшению параметра c_0 , что может быть связано со сближением «сэндвичей» $TiTe_2$. Такое поведение параметра c_0 резко отличает Ag_xTiTe_2 от традиционных интеркалатных соединений, свойства которых хорошо описываются в модели, предполагающей полное обобществление решеткой-матрицей электрона внедренного атома (модель «жесткой зоны») [3,4]. Это позволяет предположить, что внедрение серебра в $TiTe_2$ приводит к образованию ковалентных центров («квазимолекул»), состоящих из иона серебра и двух ближайших к нему атомов титана из смежных «сэндвичей» (центр «Ti-Ag-Ti»). При появлении такой «квазимолекулы» можно ожидать гибридизации d_{z^2} -орбиталей атомов титана, участвующих в образовании центра, с расщеплением «квазимолекулярной» орбитали на связующую и раз-

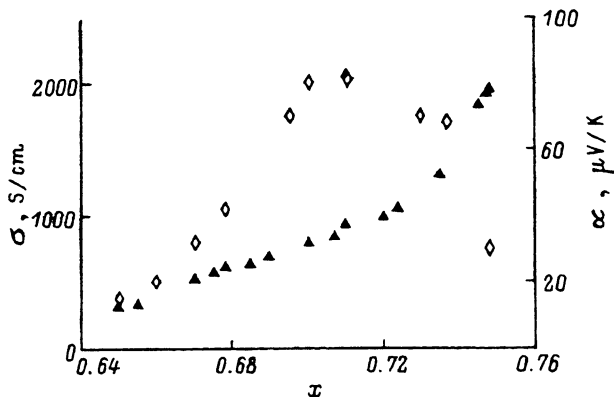


Рис. 2. Проводимость на постоянном токе σ и коэффициент Зеебека α как функции содержания серебра в фазе $Ag_{3/4}TiTe_2$ при температуре 300 К.

рыхляющую ветви. Связующие орбитали будут образовывать ПЛС. Поскольку связующая орбиталь может содержать два электрона, а интеркалированное серебро может присутствовать только в одновалентном состоянии, следует ожидать захвата уровня Ферми ПЛС во всех материалах, где возможно образование таких центров. Таким образом, может быть объяснен захват уровня Ферми ПЛС в $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ [5].

С ростом концентрации интеркаланта центры типа «Ti-Ag-Ti» будут замещаться центрами типа «Ag-Ti-Ag», что может приводить к распаду локализованных состояний, связанных с центрами «Ti-Ag-Ti». Тогда можно ожидать резкого увеличения проводимости вблизи порога протекания по центрам «Ag-Ti-Ag». Доля узлов, при которой наступает протекание для плоской гексагональной решетки с координационным числом 6 и связями только между ближайшими узлами, составляет 0.5 [6,7]. Поскольку вероятность образования такого центра равна x^2 , где x — стехиометрический индекс в Ag_xTiTe_2 , то протекание должно наступать при $x \simeq 0.71$. Сравнение с рис. 2 показывает хорошее согласие эксперимента с приведенными рассуждениями.

Концентрационная зависимость коэффициента Зеебека α демонстрирует переход от поведения, характерного для материалов с прыжковой проводимостью при $x < 0.71$ ($|\alpha|$ возрастает при росте проводимости σ), к характерному для материалов со свободными носителями $x > 0.71$ ($|\alpha|$ убывает при росте σ) [8]. Подобный переход может быть связан с возникновением распространенных состояний на уровне Ферми при $x > 0.71$.

С переходом от локализованных электронных состояний к распространенным может быть связано уменьшение плотности состояний на уровне Ферми, наблюдающееся как увеличение наклона зависимости $E(x)$ на рис. 1 в работе [2] (E — ЭДС электрохимической ячейки $\text{Ag}/\text{AgJ}/\text{Ag}_x\text{TiTe}_2/\text{Pt}$, пропорциональная разности химических потенциалов электронов в серебре и в Ag_xTiTe_2 [9]) при $x \simeq 0.71$.

Список литературы

- [1] A.N. Titov, S.G. Sludnov, A.V. Cherepanov, V.N. Derevyanko. In: Solid State Ionics: Materials and Applications / Ed. B.V.R. Chowdary. World Scientific. Singapore (1992). P. 701.
- [2] А.Н. Титов. Неогран. материалы. В печати (1996).
- [3] J. Rouxel. Physica **B99**, 3 (1980).
- [4] R.H. Friend. Rev. de Chim. Mineral. **19**, 467 (1982).
- [5] В.М. Антропов, А.Н. Титов, Л.С. Красавин. ФТТ **38**, 4, 1288 (1996).
- [6] M.F. Sykes, J.W. Essam. Phys. Rev. Lett. **10**, 3 (1963).
- [7] M.F. Sykes, J.W. Essam. J. Math. Phys. **5**, 117 (1964).
- [8] Н.Ф. Мотт. Переходы металл-изолятор. Наука. М. (1979). С. 61.
- [9] J.B. Wagner, C. Wagner. J. Chem. Phys. **25**, 6, 25 (1957).