

Устойчивость поляронной формы локализации носителей заряда в мисфитных соединениях дисульфида титана

© А.Н. Титов

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,

620219 Екатеринбург, Россия

Уральский государственный университет,

620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 16 октября 2007 г.)

Изучено поведение термодинамических функций изоструктурных мисфитных соединений, интеркалированных серебром $\text{Ag}_x\text{PbTi}_2\text{S}_5$ и $\text{Ag}_x\text{GdTi}_2\text{S}_5$. На фазовой диаграмме $\text{Ag}_x\text{PbTi}_2\text{S}_5$ обнаружена область неустойчивости однородного состояния, типичная для материалов с заполнением поляронной зоны менее чем наполовину. Показано, что замена PbS на GdS приводит к переносу заряда на подрешетку TiS_2 , что обеспечивает заполнение поляронной зоны больше критического и подавляет указанную неустойчивость. Поведение энтропии серебра в обоих материалах хорошо согласуется с предложенной моделью заполнения поляронной зоны. Показано, что пик энтропии вблизи границы устойчивости однородного состояния имеет универсальный характер для материалов с поляронным типом носителей заряда и может быть связан с резким изменением плотности состояний на уровне Ферми при заполнении поляронной зоны.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-03-32900 и Программы Минобрнауки РФ „Развитие научного потенциала высшей школы“ (РНП.2.1.1.6945).

PACS: 71.20.Ps, 71.38.-k, 05.70.Fh

1. Введение

Интеркаляция дихалькогенидов титана переходными металлами и серебром приводит к формированию ковалентных центров, обозначаемых для краткости как Ti-Int-Ti (Int — интеркалант) [1]. Поскольку такие центры являются одновременно ловушками для свободных электронов и центрами деформации решетки, электроны, локализованные на них, можно рассматривать как поляроны. Энергия связи электронов с центрами локализованных состояний, так что температурная зависимость степени локализации качественно совпадает с теоретически предсказываемой для поляронов. Близость энергии поляронных состояний к уровню Ферми приводит к возможности его сдвига при изменении степени локализации поляронов. Это приводит к нетривиальной температурной зависимости термодинамической устойчивости фаз в такого рода материалах. Причина такой зависимости иллюстрируется рис. 1. В случае заполнения поляронной зоны менее чем наполовину ее коллапс приводит к увеличению энергии Ферми, что эквивалентно отрицательной энтропии процесса (рис. 1, *a*). Поэтому материал с поляронной зоной, заполненной менее чем наполовину, при коллапсе поляронной зоны распадается на фазу, в которой эта зона заполнена не менее чем наполовину, так что условие устойчивости для нее выполнено, и фазу, обедненную электронами, в которой поляроны отсутствуют (рис. 1, *b*). Экспериментально наблюдается распад на фазу, обогащенную интеркалантом, и фазу, интеркаланта не содержащую [2–4]. Область смеси этих фаз ограничена концентрацией интеркаланта,

обеспечивающей заполнение примесной зоны не менее чем наполовину, по всему образцу. Следовательно, изменяя положение уровня Ферми в интеркалируемом материале, можно переходить из режима устойчивости однородного состояния в режим его неустойчивости, и наоборот.

Такую возможность предоставляют так называемые *intergrowth* материалы, решетка которых в интересующем нас частном случае состоит из чередующихся слоев TiS_2 и моносульфида редкоземельного или непереходного металла (*MS*) [5]. Поскольку постоянные решетки TiS_2 - и *MS*-фрагментов различаются, общая решетка оказывается несоразмерной в зависимости от соотношения параметров в одном или обоих направлениях базисной плоскости. (Такие материалы принято называть „мисфитными“). Наибольший интерес представляют материалы, в которых слои TiS_2 и *MS* упакованы в последовательности $\text{TiS}_2\text{-TiS}_2\text{-MS-TiS}_2\text{-TiS}_2$, описываемые приблизительной формулой $M\text{Ti}_2\text{S}_5$, структура которых изображена на рис. 2. Легко видеть, что в таком материале половина промежутков между TiS_2 -слоями остается незаполненной и пригодна для интеркаляции различными металлами. Как показано в [6], только эти промежутки доступны для интеркаляции, по крайней мере в случае внедрения серебра.

Внедрение серебра в TiS_2 не приводит к формированию поляронов. Как показано в [7], это является следствием низкой поляризуемости решетки наряду с относительно узкой межслоевой щелью. Добавление в решетку структурных фрагментов TiS_2 , в состав которых входит тяжелый металл, должно, очевидно, увеличивать поляризуемость решетки и, следовательно, понижать

энергию ее деформации, приводя к возможности образования ковалентных центров. Высокая поляризуемость проявляется в облегчении деформируемости решетки в случае PbTi_2S_5 . На это указывают, например, ее механические свойства [8]. Большая мягкость решетки облегчает формирование искажения и захват им электрона проводимости. Об этом, в частности, свидетельствует характерная температурная зависимость проводимости в PbTi_2S_5 , интеркалированном серебром [6], указывающая на формирование поляронов. В качестве последних могут выступать электроны, локализованные на ковалентных центрах с участием атомов серебра. С этим заключением хорошо согласуется и характер деформации

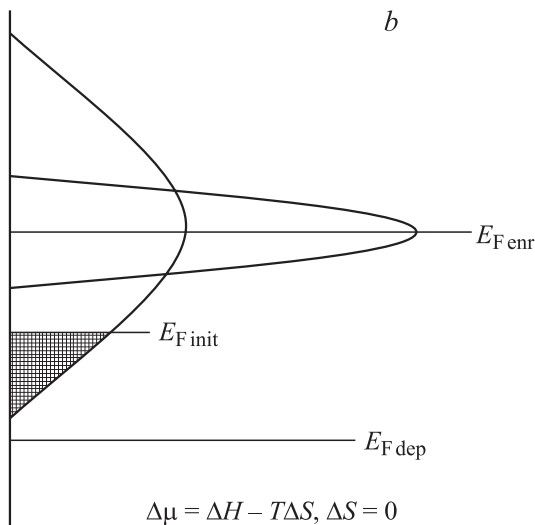
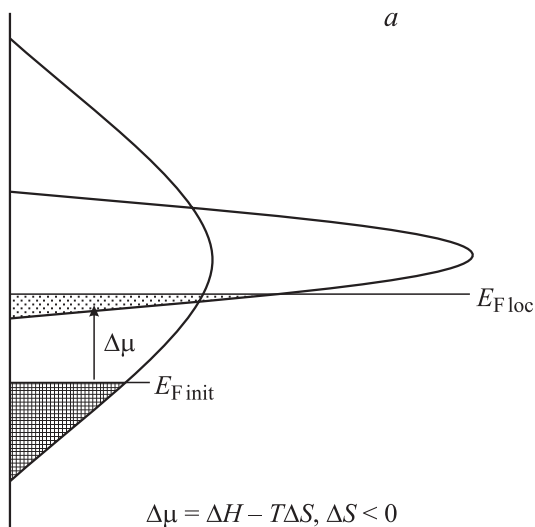


Рис. 1. Схемы сдвига уровня Ферми при коллапсе поляронной зоны, заполненной менее чем наполовину (a), и распада материала на фазы с разной концентрацией электронов (b). Показано положение уровня Ферми в исходном материале ($E_{F\text{init}}$), материале с локализованными поляронами ($E_{F\text{loc}}$), в фазе обогащенной ($E_{F\text{enr}}$) и обедненной ($E_{F\text{dep}}$) электронами.

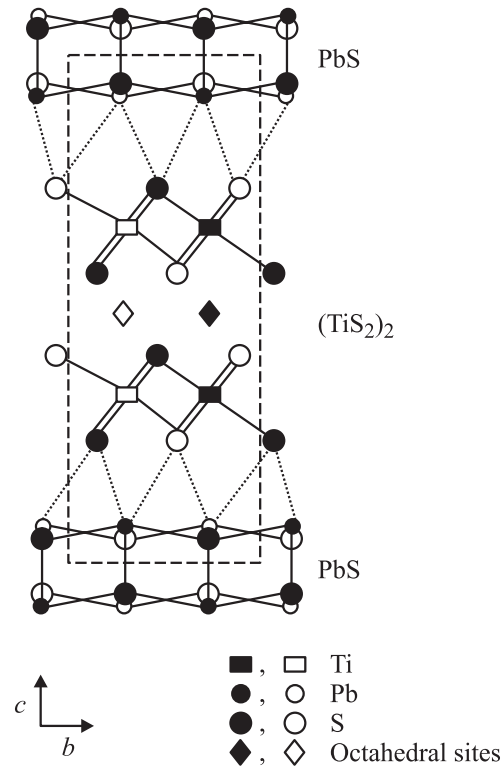


Рис. 2. Проекция структуры соединения $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$, обозначаемого в тексте как PbTi_2S_5 , на направление (100) [5]. Элементарная ячейка ограничена штриховой линией. Темные символы соответствуют положению атомов в плоскости рисунка, светлые — положению атомов, лежащих ниже плоскости рисунка. Структура GdTi_2S_5 аналогична.

слоев решетки TiS_2 -фрагмента, размеры которого вдоль направления нормали к базисной плоскости уменьшаются при интеркаливании. Такое поведение типично для случая формирования ковалентных центров, описанных выше [9]. Поскольку редкоземельные металлы близки по массе к таким металлам, как Pb и Sn, добавка структурного фрагмента с таким металлом также должна приводить к смягчению решетки.

Используя в качестве MS -фрагмента соединения с различной донорной способностью, можно задать различную исходную концентрацию электронов проводимости, не изменяя структуру интеркалируемого промежутка. Согласно обзорной работе [5], соединения с PbS в качестве MS -фрагментов практически не влияют на концентрацию носителей заряда в TiS_2 -фрагменте. На это же указывает совпадение характерных температурных зависимостей сопротивления в PbTi_2S_5 и TiS_2 , пропорционального в обоих случаях T^2 [10,11]. В работе [12] было выполнено измерение барической зависимости проводимости PbTi_2S_5 в пределах базисной плоскости монокристаллов. На полученной зависимости наблюдались две характерные особенности. Одна, при давлении ~ 2 GPa, состоит в ступенчатом уменьшении сопротивления. Такое давление соответствует структур-

ному фазовому переходу в PbS как индивидуальном соединении. Вторая аномалия состоит в плавном понижении сопротивления в диапазоне давлений 4–6 ГПа. Точно такое же поведение демонстрирует и TiS_2 как индивидуальная фаза [13]. Как показано в работе [14], этот переход не связан 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. Концентрация носителей заряда, рассчитанная из постоянной Холла [11], также совпадает в PbTi_2S_5 и TiS_2 .

Существенно иная картина наблюдается при использовании в качестве MS -фрагмента моносльфидов редкоземельных металлов. Как показано в ряде работ, обзор которых можно найти в [5], в этих материалах наблюдается значительный перенос заряда от MS к TiS_2 , составляющий примерно 0.5 электрона на формульную единицу. Следовательно, в MTi_2S_5 , где M — редкоземельный металл, уровень Ферми должен соответствовать существенно большей энергии, нежели в исходном TiS_2 . Действительно, в [15] оценка сдвига уровня Ферми в $(\text{CeS})_{1.19}(\text{TiS}_2)_n$, $n = 1, 2$, по сравнению с TiS_2 по результатам измерений плазменного края отражения и кинетических свойств дает величину 0.68 eV.

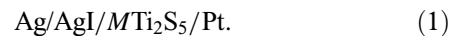
Таким образом, сравнение результатов интеркаляции материалов с $M = \text{Pb}$ или Sn и материалов, где M — редкоземельный металл, позволяет установить характер влияния положения уровня Ферми на устойчивость ковалентных центров $\text{Ti}-M-\text{Ti}$, поскольку при приблизительно одинаковом смягчении решетки эти фрагменты обеспечивают различное положение уровня Ферми относительно примесной зоны.

В качестве MS -фрагментов были выбраны PbS и GdS. Этот выбор связан с относительно хорошей изученностью PbTi_2S_5 и устойчиво трехвалентным состоянием Gd в GdS, обеспечивающим донорное поведение этого фрагмента. В качестве интеркаланта использовалось серебро. Наличие хорошего твердого электролита AgI с униполярной проводимостью по ионам Ag^+ позволило использовать метод ЭДС электрохимических ячеек для детектирования однородного/неоднородного состояний материала.

2. Эксперимент

Синтез исходных PbTi_2S_5 и GdTi_2S_5 выполнялся по стандартной методике ампульного синтеза, с той лишь разницей, что синтез GdTi_2S_5 требует более высоких температур $\sim 1200^\circ\text{C}$. Остальные детали синтеза и аттестации образцов совпадают с описанными в [6].

Внедрение серебра осуществлялось электрохимически с использованием ячейки



ЭДС этой ячейки E в изобарно-изотермических условиях связана с химическим потенциалом атомов серебра в интеркалируемом соединении следующим образом:

$$eE = (\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}), \quad (2)$$

где $\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}}$ и μ_{Ag} — химические потенциалы атомов серебра в металлическом серебре и в соединении, e — заряд электрона. Таким образом, согласно правилу фаз Гиббса, наличие неоднородности должно приводить к независимости величины E от содержания интеркаланта. Производная E по температуре T дает удельную энтропию серебра S_{Ag} в соединении

$$S_{\text{Ag}} = - \left[\frac{\partial \mu_{\text{Ag}}}{\partial T} \right]_x. \quad (3)$$

Методика электрохимического эксперимента подробно описана в [16].

3. Результаты и обсуждение

Изотемпературные зависимости ЭДС ячейки (1) E от содержания серебра при температуре $T = 200^\circ\text{C}$ для обеих исследованных систем приведены на рис. 3 и 4. Обращают на себя внимание две основные особенности.

Первая особенность заключается в том, что максимальное содержание серебра x при температуре 200°C составляет для $\text{Ag}_x\text{GdTi}_2\text{S}_5$ примерно $x = 0.125$ против 0.38 для $\text{Ag}_x\text{PbTi}_2\text{S}_5$ и 0.44 для Ag_xTiS_2 [16]. Разницу в растворимости в случае двух последних материалов можно связать с тем обстоятельством, что в $\text{Ag}_x\text{PbTi}_2\text{S}_5$ доступной для интеркаляции оказывается только половина межслоевых промежутков (вторая половина занята

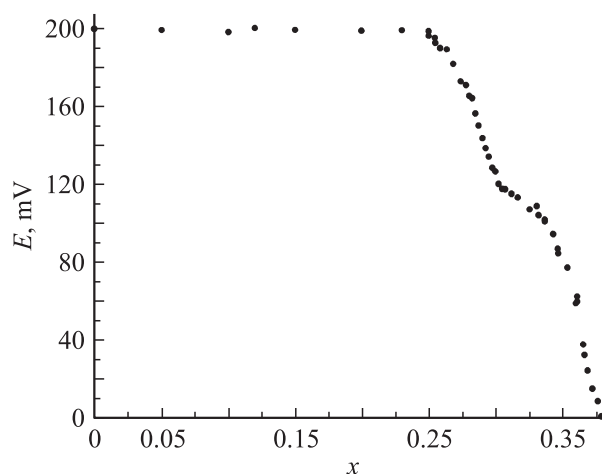


Рис. 3. Удельная свободная энергия образования $\text{Ag}_x(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ как функция содержания серебра x .

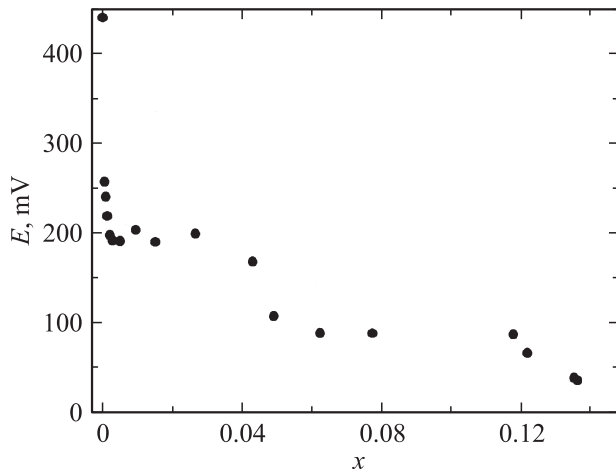


Рис. 4. Удельная свободная энергия образования $\text{Ag}_x(\text{GdS})(\text{TiS}_2)_2$ как функция содержания серебра x .

PbS-фрагментами). Поэтому усиление ион-ионного отталкивания вследствие увеличения внутрислойной 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_xTiS_2 .

Растворимость серебра в GdTi_2S_5 существенно меньше, чем в PbTi_2S_5 . Хорошо известно, что основной вклад в E составляет разность химических потенциалов электронов в металлическом Ag и $\text{Ag}_x\text{MTi}_2\text{S}_5$, $M = \text{Pb}, \text{Gd}$ [17]. Поскольку зона проводимости в обоих материалах образована $\text{Ti}3d$ -орбиталями, плотность состояний зоны проводимости в обоих материалах одинакова. То, что ионы серебра попадают в локально одинаковое окружение, означает, что ионный вклад в обеих системах тоже должен быть примерно одинаков. Следовательно, различие в растворимости можно связать только с различием в концентрации электронов в исходных GdTi_2S_5 и PbTi_2S_5 . А поскольку единственным источником дополнительных электронов в GdTi_2S_5 может быть GdS-фрагмент, разница в величинах предельных растворимостей серебра для $\text{Ag}_x\text{PbTi}_2\text{S}_5$ и $\text{Ag}_x\text{GdTi}_2\text{S}_5$ позволяет определить величину переноса электронов в последнем случае: $0.38 - 0.125 = 0.255$ электрона в расчете на формульную единицу TiS_2 . Это эквивалентно с учетом стехиометрии примерно 0.5 электрона в расчете на формульную единицу GdS в полном согласии с оценками работы [5]. Это означает, что свободные электроны GdS-подрешетки делятся поровну между обеими структурными фрагментами.

Вторая особенность — это наличие области „плато“ на зависимости $E(x)$ для PbTi_2S_5 в интервале $x = 0 - 0.25$ и отсутствие такого „плато“ на зависимости $E(x)$ для GdTi_2S_5 . Согласно правилу фаз Гиббса, это означает наличие области смеси фаз в $\text{Ag}_x\text{PbTi}_2\text{S}_5$

в этом концентрационном интервале. Такое поведение часто наблюдалось в других материалах с поляронной формой локализации носителей заряда и объяснялось как неустойчивость однородного состояния в случае заполнения поляронной зоны менее чем наполовину. Очевидно, что увеличение концентрации электронов способно повысить заполнение этой зоны и сделать однородное состояние устойчивым. Предельная концентрация электронов, соответствующая границе устойчивости однородного состояния (ГУОС), составляет 0.25 электрона в расчете на атом Ti (рис. 3). Как видно из сравнения растворимости серебра в GdTi_2S_5 и PbTi_2S_5 , именно такое количество электронов и вносится GdS-фрагментом.

Таким образом, простое увеличение концентрации электронов и, следовательно, увеличение энергии Ферми приводят к стабилизации однородного состояния при малых концентрациях внедренной примеси. Именно этого и требует изложенная выше модель.

Дополнительное подтверждение справедливости предложенной модели можно получить, анализируя концентрационную зависимость энтропии серебра S_{Ag} в обеих исследуемых системах. Из формулы (3) следует, что величина S_{Ag} может быть получена из температурной зависимости ЭДС ячейки (1). С учетом (2) формула (3) имеет вид

$$S_{\text{Ag}} - S_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} = e \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_x, \quad (4)$$

где $S_{\text{Ag}}^{\text{Ag}}$ — энтропия атома серебра в металлическом серебре.

Зависимость $S_{\text{Ag}}(x)$ для $\text{Ag}_x\text{PbTi}_2\text{S}_5$ приведена на рис. 5. Для системы $\text{Ag}_x\text{GdTi}_2\text{S}_5$ оказалось, что энтропия в пределах точности измерений не зависит от x и составляет 0.27 meV/K. Такое поведение характерно для

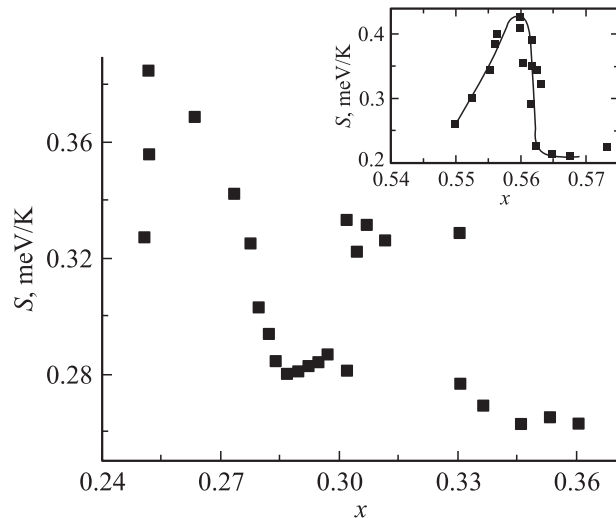


Рис. 5. Удельная энтропия атомов серебра в $\text{Ag}_x(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$, полученная из температурной зависимости ЭДС ячейки (1), в зависимости от содержания серебра. На вставке — аналогичная зависимость для Ag_xTiTe_2 вблизи границы устойчивости однородного состояния.

материалов с сильным разупорядочением подрешетки подвижных ионов и пренебрежимо малым вкладом электронов в общую энтропию материала [18]. Характерной особенностью зависимости $S_{Ag}(x)$ для $Ag_xPbTi_2S_5$ является наличие пика вблизи ГУОС. Сходные особенности наблюдались и в других материалах, где однородное состояние устойчиво только при концентрации носителей выше критической [3,19]. Для системы Ag_xTiTe_2 эта зависимость показана на вставке к рис. 5. Такое поведение $S_{Ag}(x)$ невозможно объяснить в рамках традиционного приближения доминирования ионного вклада в энтропию серебра; следовательно, необходимо связывать его с электронным вкладом.

Для интерпретации электронного вклада в энтропию можно воспользоваться хорошо развитыми представлениями о поведении электронной теплоемкости. Общее выражение этой величины имеет вид [20]

$$C_{el} = \mu_e \rho(\mu_e) \frac{d\mu_e}{dT} + \frac{\pi^2}{3} k^2 T \left[\rho(E) + \mu_e \frac{d\rho}{dE} \right]_{E=\mu_e} + O(T^2) \\ = \frac{\pi^2}{3} k^2 T \rho(E_F) + \mu_e \rho(\mu_e) \left[\frac{d\mu_e}{dT} + \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{\rho(E)} \frac{d\rho}{dE} \right]_{E=\mu_e}, \quad (5)$$

где μ_e — химический потенциал электронов, k — постоянная Больцмана, ρ — плотность электронных состояний.

Используя известные соотношения $\delta Q = T dS$ и $C \equiv \frac{\delta Q}{dT}$, легко получить выражение

$$S = \int \frac{dS}{dT} dT = \int \frac{C}{T} dT. \quad (6)$$

Строго говоря, интеграл в формуле (6) должен быть определенным. Однако с учетом экспериментально наблюдаемой независимости энтропии от температуры представляется возможным отказаться от конкретных пределов интегрирования, относя в то же время полученную величину к однофазной области.

Учитывая линейность всех членов формулы (5) 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-зависимой. В этом случае 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 (5). Тогда электронный вклад в общую энтропию будет следующим:

$$S_{el} = \mu_e \rho(\mu_e) \frac{d\mu_e}{dT}. \quad (7)$$

Легко видеть, что эта форма электронной энтропии отличается от формулы (4) множителем $\mu_e \rho(\mu_e)$, прямо пропорциональным плотности состояний на уровне

Ферми. В случае постоянства этой величины использованный ранее подход, основанный на формуле (4), оказывается совершенно правильным, поскольку энтропия, как и другие термодинамические функции, определяется с точностью до начала отсчета. В случае же существенного изменения плотности состояний при изменении концентрации примеси электронный вклад должен отражать плотность состояний, сканируемую уровнем Ферми при изменении концентрации электронов. Что касается возможного вклада μ_e , то его изменение должно быть монотонной функцией концентрации примеси; следовательно, эта величина не может отвечать за пик на зависимости $S_{Ag}(x)$. Таким образом, единственным способом объяснить наблюдаемую зависимость $S_{Ag}(x)$ вблизи ГУОС остается предположение о наличии пика плотности состояний на уровне Ферми. Такой пик наблюдается в $Ag_xPbTi_2S_5$, что указывает на частичное заполнение поляронной зоны. В случае $Ag_xGdTi_2S_5$ пик не наблюдается, равно как и неоднородная область при концентрации примеси меньше критической, очевидно вследствие заполненности поляронной зоны электронами, перенесенными с GdS-фрагмента.

Согласно модели, представленной на рис. 1, ГУОС должна соответствовать заполнению поляронной зоны наполовину, тогда как экспериментальная зависимость $S_{Ag}(x)$ показывает, что ГУОС соответствует несколько меньшему заполнению поляронной зоны. Граница устойчивости однородного состояния определяется условием $\Delta S = 0$ (ΔS — энтропия процесса коллапса поляронной зоны) и

$$\Delta S = \Delta S_{el} + \Delta S_{conf} + \Delta S_{vibr}, \quad (8)$$

где ΔS_{conf} , ΔS_{vibr} и ΔS_{el} — конфигурационный, вибрационный и электронный вклады в общую энтропию. Очевидно, ΔS_{conf} и ΔS_{vibr} положительны. Следовательно, условие $\Delta S = 0$ выполняется при меньшем заполнении поляронной зоны, чем условие $\Delta S_{el} = 0$, использованное в предложенной на рис. 1 модели.

4. Заключение

Результат сравнения концентрационных зависимостей термодинамических функций для изоструктурных материалов $Ag_xGdTi_2S_5$ и $Ag_xPbTi_2S_5$, различающихся только концентрацией электронов и, следовательно, степенью заполнения поляронной зоны, подтверждает предложенную ранее модель, связывающую устойчивость однородного состояния в материалах, носители заряда которых локализованы в форме поляронов, со степенью заполнения поляронной зоны. Анализ концентрационной зависимости энтропии вблизи границы устойчивости однородного состояния позволяет скорректировать численное значение концентрационного порога устойчивости.

Список литературы

- [1] A. Titov, S. Titova, M. Neumann, V. Pleschev, Yu. Yarmoshenko, L. Krasavin, A. Dolgoshein, A. Kuranov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **311**, 161 (1998).
- [2] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. *ФТТ* **42**, 425 (2000).
- [3] A.N. Titov, S.G. Titova. *J. Alloys Comp.* **256**, 13 (1997).
- [4] А.Н. Титов, З.А. Ягафарова, Н.Н. Биккулова. *ФТТ* **45**, 1968 (2003).
- [5] G.A. Wieggers, A. Meerschaut. *Mater. Sci. Forum* **100–101**, 1 (1992).
- [6] A.N. Titov, I. Brintse, S.G. Titova, N.V. Toporova. *Solid State Ionics* **140**, 293 (2001).
- [7] С.Г. Титова, А.Н. Титов. *ФТТ* **49**, 60 (2007).
- [8] P. Panfilov, Yu.I. Gagarin, A.N. Titov. *J. Mater. Sci. Lett.* **17**, 1049 (1998).
- [9] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.Г. Бдикин, С.Г. Титова. *ФТТ* **42**, 1567 (2000).
- [10] A.H. Thompson. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1786 (1975).
- [11] А.Н. Титов, В.В. Щенников, А.Е. Карькин, С.Г. Титова. *ФТТ* **42**, 422 (2000).
- [12] В.В. Щенников, А.Н. Титов, С.В. Попова, С.В. Овсянников. *ФТТ* **42**, 1193 (2000).
- [13] P.C. Klipstein, R.H. Friend. *J. Phys. C* **17**, 2713 (1984).
- [14] D.R. Allan, A.A. Kelsey, S.L. Clark, R.J. Angel, G.J. Ackland. *Phys. Rev. B* **57**, 5106 (1998).
- [15] T. Kondo, K. Suzuki, T. Enoki, H. Tadjima, T. Ohta. *J. Phys. Chem. Sol.* **57**, 1105 (1996).
- [16] А.Н. Титов, Х.М. Биккин. *ФТТ* **33**, 1876 (1991).
- [17] К. Вагнер. Термодинамика сплавов. Металлургиздат, М. (1957). 179 с.
- [18] В.В. Горбачёв. Полупроводниковые соединения A_2B^{VI} . Металлургия, М. (1980). 132 с.
- [19] А.Н. Титов, С.Г. Титова. *ФТТ* **37**, 567 (1995).
- [20] А. Анималу. Квантовая теория кристаллических твердых тел. Мир, М. (1981). С. 242.