

## Особенности термодинамики электронной подсистемы интеркалированных дихалькогенидов титана

© А.Н. Титов, А.В. Долгошеин

Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 26 августа 1997 г.  
В окончательной редакции 23 декабря 1997 г.)

С использованием результатов электрохимического эксперимента рассчитаны концентрационные зависимости химического потенциала и энтропии серебра в  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$ . Показано, что для их объяснения необходимо учитывать электронный вклад в термодинамические функции. Проведено моделирование термодинамических функций и уточнена плотность состояний в зоне проводимости. Подтверждено существование полосы локализованных состояний вблизи уровня Ферми, предполагавшееся ранее для объяснения кинетических экспериментов. Рассмотрены различные механизмы возникновения локализованных состояний.

Влияние интеркаляции на свойства слоистых дихалькогенидов переходных металлов (СДПМ) традиционно описывается в рамках модели "жесткой зоны", согласно которой все влияние интеркаляции сводится к увеличению заполнения зоны проводимости исходного соединения. Эта модель хорошо описывает интеркалатные соединения СДПМ со щелочными металлами, однако в случае интеркаляции переходных металлов и серебра картина оказывается не столь простой. В ряде работ [1–6] для объяснения электронных свойств было предположено, что интеркаляция приводит к локализации носителей заряда. Такое предположение объясняет экспериментальные данные, однако не позволяет установить природу локализации. Так, в [6] локализация связывалась с появлением энергетической щели из-за модуляции поверхности Ферми ионами интеркаланта. В ряде других работ локализация связывалась с захватом уровня Ферми полосой локализованных состояний (ПЛС), возникающей либо за счет экранировки электронами проводимости кулоновского потенциала интеркаланта и образования виртуальных связанных состояний (ВСС) в зоне проводимости [2,5], либо за счет образования ковалентных центров типа  $\text{Ti-Ag-Ti}$  [3,4,7]. Необходимость использования большого количества неизвестных заранее параметров для определения электронной структуры из данных кинетических экспериментов делает этот подход малоперспективным для определения характера локализации носителей заряда в интеркалатных материалах на основе СДПМ. Поэтому в настоящей работе мы постарались решить эту задачу, используя данные о концентрационной зависимости термодинамических функций типичного материала, демонстрирующего локализацию носителей заряда при интеркаляции, —  $\text{Ag}_x\text{TiTe}_2$ .

### 1. Эксперимент

Материал для приготовления образцов был получен ампульным синтезом из элементов. Подробно процедура приготовления и аттестации образцов описана в [4].

Электрохимические измерения проводились на поликристаллических образцах с использованием  $\text{AgI}$  в качестве твердого электролита в интервале температур 450–620 К. Методика эксперимента подробно описана в [8]. Экспериментально полученные концентрационные зависимости термодинамических функций приведены на рис. 1, 2.

### 2. Моделирование термодинамических функций

Согласно [9], термодинамические функции могут быть представлены в виде суммы электронного и ионного вкладов

$$\mu_{\text{Ag}} = \mu_e + \mu_i, \quad S_{\text{Ag}} = S_e + S_i, \quad S_e = - \left( \frac{\partial \mu_e}{\partial T} \right)_x. \quad (1)$$

Ионная энтропия может быть получена как сумма конфигурационной и вибрационной

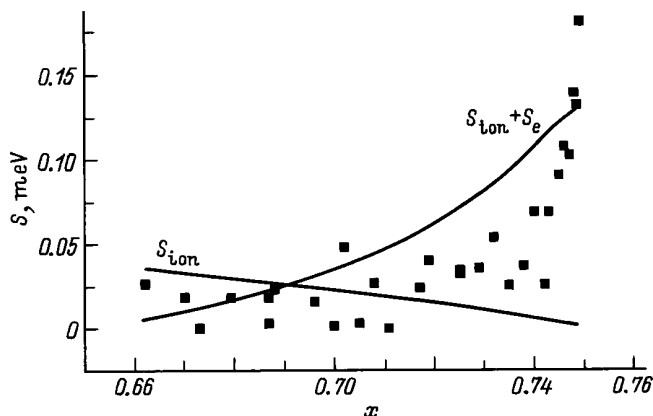
$$S_i = S_{\text{conf}} + S_{\text{vibr}}. \quad (2)$$

В модели Эйнштейна концентрационной зависимостью вибрационной энтропии можно пренебречь [10], а конфигурационный вклад  $S_{\text{conf}}$  может быть рассчитан с учетом структурных особенностей [11]. Разница между экспериментальными и ионными термодинамическими функциями соответствует электронному вкладу в термодинамику системы.

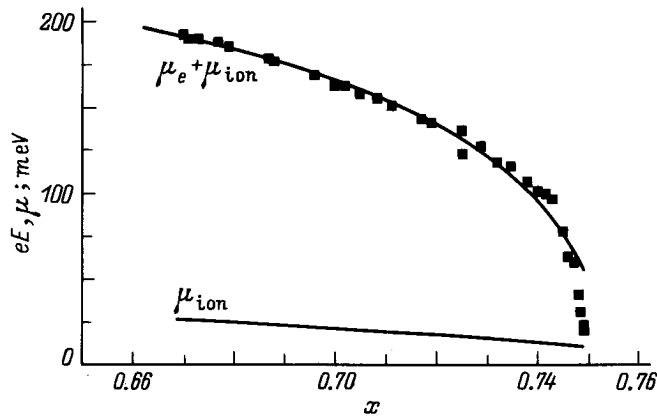
Моделирование электронного вклада проводилось с учетом трех описанных возможностей влияния интеркаляции на электронную структуру.

В случае образования щели поведение термодинамических функций определяется ионным вкладом, так как число электронов на уровне Ферми при этом мало, поэтому электронным вкладом можно пренебречь.

Для моделирования двух других ситуаций электронный химический потенциал рассчитывался из уравнения



**Рис. 1.** Зависимость теоретически рассчитанной энтропии атомов и ионов серебра в  $Ag_xTiTe_2$  от содержания серебра  $x$ . Точки — эксперимент.



**Рис. 2.** Зависимость теоретически рассчитанного химического потенциала атомов и ионов серебра в  $Ag_xTiTe_2$  от содержания серебра  $x$ . Точки — эксперимент.

электронейтральности

$$\int_0^\infty \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = p_V + N_D \quad (3)$$

(где  $p_V$  — концентрация дырок в валентной зоне,  $N_D$  — концентрация доноров (атомов серебра)) с плотностью состояний в зоне проводимости в виде суммы

$$\rho(\varepsilon) = \rho_1(\varepsilon) + \rho_2(\varepsilon), \quad (4)$$

где  $\rho_1$  — ”зонная” плотность состояний,  $\rho_2$  — добавочная плотность состояний, связанная с ПЛС, явный вид которой зависит от ее природы.

В случае ВСС возникающие локализованные состояния ”складываются” с зонными, при этом  $\rho_1 = \rho_0 \sim \varepsilon^{1/2}$  — плотность состояний в исходном  $TiTe_2$ , а  $\rho_2$  — ”добавочная” плотность состояний, имеющая форму лоренцевской кривой [12],

$$\rho_2 = \frac{xN_{Ti}\Delta}{\pi \{(\varepsilon - E_d)^2 + \Delta^2\}}, \quad (5)$$

где  $x$  — содержание серебра,  $N_{Ti}$  — концентрация атомов титана,  $E_d$  — положение ПЛС, отсчитываемое от дна зоны проводимости,  $\Delta$  — ее ширина.

Образование центров  $Ti-Ag-Ti$ , как предполагалось в [3], связано с гибридизацией  $d_z^2$ -орбиталей атомов титана (образующих зону проводимости  $TiTe_2$ ) и  $s$ -состояний серебра. Поэтому  $d_z^2$ -орбитали атомов титана, образующих центр, ”извлекаются” из зоны проводимости и ”переключаются” в ПЛС. При этом могут возникать три типа центров:  $Ti-Ag-Ti$ ,  $Ag-Ti-Ag$  и  $Ti$ -вакансия- $Ti$ . Их концентрация может быть вычислена в газовом приближении в предположении случайного заполнения доступных позиций для атомов серебра. Поскольку коэффициент заполнения октаэдрических позиций ван-дер-ваальсовой щели атомами серебра равен  $x$ , вероятности образования таких центров

равны соответственно  $2x(1-x)$ ,  $x^2$  и  $(1-x)^2$  [3]. Анализ концентрационной зависимости показал, что в ПЛС вносят вклад только центры  $Ti-Ag-Ti$ , тогда как состояния остальных атомов титана, образующих центры  $Ti$ -вакансия- $Ti$  и  $Ag-Ti-Ag$ , остаются зонными [3]. Тогда выражения для различных вкладов в плотность состояний (выражение (4)) приобретают вид

$$\rho_1 = [(1-x)^2 + x^2] \rho_0, \quad (6)$$

$$\rho_2 = 2x(1-x)\Delta\rho(\varepsilon), \quad (7)$$

где  $\Delta\rho(\varepsilon)$  — функция, описывающая форму полосы локализованных состояний.

### 3. Результаты и обсуждение

Вычисленные с учетом структурных данных [3] концентрационные зависимости  $\mu_i$  и  $S_i$  вместе с экспериментальными зависимостями приведены на рис. 1, 2. Как видно из этих рисунков, концентрационная зависимость ионной энтропии прямо противоположна экспериментальной, а зависимость химического потенциала не обнаруживает изменение наклона; следовательно, модель с образованием щели неприменима для данного класса материалов и в дальнейшем не рассматривалась.

При вычислении электронного химического потенциала учитывалось, что трехкратно вырожденный максимум валентной зоны находится в точке  $\Gamma$ , а зона проводимости имеет по три эквивалентных минимума в точках  $M$  и  $L$ , перекрывающихся с валентной зоной ( $\Delta E_{\Gamma L} = 0.63$  eV,  $\Delta E_{\Gamma M} = 0.3$  eV) [1].

Форма ПЛС для модели центров определялась по концентрационной зависимости энергии активации полупроводниковой проводимости, полученной из пересчета результатов работ [4,7]. В этих работах удалось описать концентрационные зависимости кинетических свойств  $Ag_xTiTe_2$ , полагая, что проводимость  $n$ -типа осуществляется за счет возбуждения электронов из ПЛС в зону

проводимости. В этом случае энергия активации проводимости может быть связана с энергетическим зазором между уровнем Ферми и верхним краем ПЛС (границей подвижности). Концентрационная зависимость энергии активации близка к лоренцевской кривой (рис. 3).

Таким образом, в модели ВСС и в модели центров возникают четыре параметра: эффективные массы электрона ( $m_e$ ) и дырки ( $m_h$ ), положение ПЛС ( $E_d$ ) и ее ширина ( $\Delta$ ), которые определялись из оптимизации концентрационных зависимостей термодинамических функций. В модели ВСС для всех значений параметров, резкий рост энтропии при  $x > 0.74$  отсутствовал. Параметры, полученные для модели центров, приведены в таблице. Теоретические кривые на рис. 1, 2 приведены для значений параметров, указанных в таблице. Среднеквадратичное отклонение теоретических зависимостей от экспериментальных для химического потенциала не превышает 0.013 eV, для энтропии — 0.03 meV.

С другой стороны, параметры электронной структуры могут быть оценены из независимых экспериментов. В работе [3] была определена средняя масса носителей, а кроме того, указывалось на активационный характер дырочной проводимости с энергией активации  $\sim 0.12$  eV, что связано с возбуждением электронов из валентной зоны в ПЛС. Это позволяет оценить энергию положения полосы как сумму энергии активации и величины перекрытия зон. В той же работе указывалось на "вымораживание" электронов при 80 K; отсюда можно получить характерную ширину этой полосы ( $\Delta \sim kT$ ). Оцененные таким образом параметры также приведены в таблице. Как видно, наблюдается удовлетворительное согласие оценочных и расчетных значений параметров спектра электронов.

Значения эффективных масс носителей ( $m_e$  и  $m_h$ ) в массах свободного электрона, положения ПЛС ( $E_d$ ), ширины ПЛС ( $\Delta$ ), полученные из эксперимента и теоретически рассчитанные в модели центров локализации Ti-Ag-Ti

Параметры	Расчет	Эксперимент
$m_e/m_0$	0.1	$\frac{m_e + m_h}{2} = 1.5$
$m_h/m_0$	2.9	
$E_d, eV$	0.72–0.77	0.75
$\Delta, eV$	0.006–0.01	0.007

Таким образом, оказалось, что из трех возможных моделей локализации только модель центров удовлетворительно описывает экспериментальные результаты. Причем в случае со щелью наблюдалась прямо противоположная эксперименту картина, а используя модель ВСС, не удалось подобрать параметры, отвечающие корректному соответствию эксперимента и теории, хотя для системы Ag-TiS<sub>2</sub> эта модель была удачно использована. Однако в Ag<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> ПЛС стоит выше уровня Ферми и начинает заполняться электронами при содержании серебра, близком к предельно возможному в Ag<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>. Степень заполнения ПЛС даже у составов, находящихся в равновесии с металлическим серебром, в Ag<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> оказывается недостаточной для того, чтобы сделать выбор между моделью ВСС или моделью центров. Если же степень заполнения варьируется в широких пределах, как в Ag<sub>x</sub>TiTe<sub>2</sub>, можно увидеть, что причиной локализации является образование центров Ti-Ag-Ti.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 97-03-33615a).

### Список литературы

- [1] D.K.G. de Boer, C.F. van Bruggen, G.W. Bus, R. Coehoorn, C. Haas, G.A. Savatzky, H.W. Myron, D. Norman, H. Padmore. Phys. Rev. **B29**, 12, 6797 (1984).
- [2] M. Inoue, M. Koyano, H. Negishi, Y. Ueda, H. Sato. Phys. Stat. Sol. (b) **132**, 295 (1985).
- [3] A.N. Titov, S.G. Titova, J. Alloys Compounds, in press (1997).
- [4] А.Н. Титов. ФТТ **38**, 10, 3126 (1996).
- [5] А.Н. Титов, Х.М. Биккин. ФТТ **34**, 11, 3593 (1992).
- [6] J.I. Meakin, P.C. Klipstein, R.H. Friend. J. Phys. **C20**, 271 (1987).
- [7] А.Н. Титов. Неорган. материалы **33**, 5, 534 (1997).
- [8] А.Н. Титов, Х.М. Биккин. ФТТ **33**, 6, 1876 (1991).
- [9] C. Wagner. Z. Electrochem. **B40**, 7A, 364 (1934).
- [10] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. Электрохимия твердых электронов. Химия, М. (1978).
- [11] Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. Мир, М. (1975).
- [12] А.А. Абрикосов. Основы теории металлов. Наука, М. (1987).

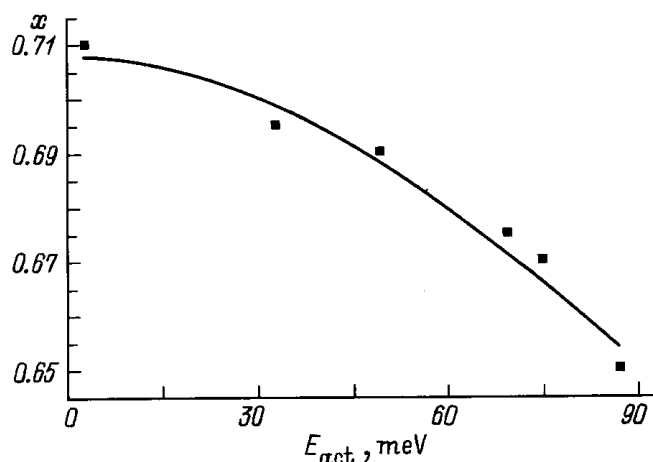


Рис. 3. Результат аппроксимации концентрационной зависимости энергии активации электронной полупроводниковой проводимости Ag<sub>x</sub>TiTe<sub>2</sub>. Линия — лоренцевская кривая.