

# Исследование диселенида циркония, интеркалированного серебром

© А.Н. Титов, З.А. Ягафарова\*, Н.Н. Биккулова\*

Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия

\* Стерлитамакский государственный педагогический институт,  
453103 Стерлитамак, Россия

E-mail: Alexander.Titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2003 г.)

Для впервые синтезированного интеркалированного материала  $\text{Ag}_x\text{ZrSe}_2$  получены изотемпературные разрезы фазовой диаграммы в интервале 423–523 К и при комнатной температуре. Обнаружено существование двух соединений с химической формулой  $\text{Ag}_{1/8}\text{ZrSe}_2$  и  $\text{Ag}_{1/4}\text{ZrSe}_2$ , из которых при комнатной температуре стабильно только второе. Изучены структура и электрические свойства этого материала. Полученные результаты указывают на поляронную форму локализации носителей заряда. Сравнение с изоструктурными интеркалатными соединениями указывает на то, что основную роль в экранировке потенциала примеси играют свободные носители заряда.

Работа поддержана Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32620 и 01-03-96502).

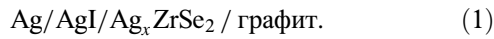
Интеркалирование диселенида и дителлурида титана переходными металлами и серебром приводит к деформации решетки — сближению сандвичей решетки-матрицы и локализации носителей в форме поляронов малого радиуса [1]. В то же время степень локализации оказывается существенно большей в случае более тяжелого атома халькогена. Так, для дисульфида титана интеркаляция серебра вообще не приводит к локализации носителей заряда [2], а интеркаляция железа — к крайне слабой локализации [3] (поляронный сдвиг, определенный как энергия деформации решетки, близок к нулю [4]). В то же время интеркаляция этих металлов в дителлурид титана приводит к сильной локализации [1] даже в случае серебра [5]. Кажется очевидным, что это различие может быть объяснено различием поляризуемости решетки: чем выше поляризуемость, тем сильнее локализация. При этом следует учитывать два основных вклада в поляризуемость: поляризуемость носителей заряда, определяющуюся плотностью состояний на уровне Ферми [2], и поляризуемость ионных остовов, зависящую от числа электронных оболочек ионов. В случае интеркалатных соединений дихалькогенидов титана ситуация осложняется тем, что в ряду  $\text{TiS}_2\text{—TiSe}_2\text{—TiTe}_2$  наблюдается одновременно как увеличение плотности состояний на уровне Ферми из-за растущего перекрытия валентной зоны и зоны проводимости [6], так и увеличение поляризуемости ионных остовов из-за утяжеления халькогенов. Как представляется, разделить эти вклады можно, исследуя интеркалатные соединения дихалькогенидов циркония и, в частности,  $\text{ZrSe}_2$ . Этот изоструктурный дихалькогенидам титана материал является полупроводником со щелью на уровне Ферми (что объединяет его с  $\text{TiS}_2$ ) и обладает увеличенной по сравнению с  $\text{TiSe}_2$  поляризуемостью ионных остовов из-за большего веса Zr по сравнению с Ti. Таким образом, сравнение степени локализации носителей заряда  $\text{ZrSe}_2$ ,

$\text{TiS}_2$  и  $\text{TiSe}_2$  при интеркаляции одним и тем же металлом, например серебром, позволит решить, какой из указанных вкладов является определяющим в процессе образования поляронов. Этому и посвящена настоящая работа.

## 1. Эксперимент

Материал для приготовления образцов получен ампульным синтезом из элементов: Zr иодидной очистки (чистота 99.95), Se марки ОСЧ 19-5 (чистота 99.999), электролитически очищенное серебро (чистота 99.995). На первом этапе синтеза навески с гранулированным цирконием и селеном запаивались в откачанные до  $10^{-5}$  torr кварцевые ампулы и спекались в течение 7–10 дней при температуре 1100–1200 К. Затем полученный материал  $\text{ZrSe}_2$  в стехиометрических пропорциях соединялся с серебром, запаивался в откачанные до  $10^{-5}$  torr пирексовые ампулы и выдерживался 100 часов при температуре 650–720 К. Полученный таким образом  $\text{AgZrSe}_2$  оказывался, как правило, однородным в пределах точности рентгеноструктурного анализа (ДРОН-4-13,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, комнатная температура). Измерения электропроводности и коэффициента Зеебека проводились в атмосфере осушенного и очищенного от кислорода азота (остаточное давление примесей не более  $10^{-15}$  torr) на поликристаллических холоднопрессованных образцах стандартным четырехзондовым методом. Высокая подвижность серебра в  $\text{Ag}_x\text{ZrSe}_2$  позволила использовать технику ЭДС электрохимических ячеек для получения концентрационной зависимости термодинамических функций и построения изотемпературных сечений фазовой диаграммы в координатах температура  $T$ –содержание серебра  $x$ . Содержание серебра при этом изменяли методом кулонометрического титрования, пропуская импульс тока известной амплитуды

и длительности через ячейку,



Температурный интервал работы такой ячейки определяется областью, в которой ионная проводимость AgI (электронного фильтра, блокирующего электронную проводимость) велика и гарантированно доминирует над электронной. Эти условия выполняются для области температур 450–600 К, где ионная проводимость превосходит электронную в  $10^4$  раз. Согласно [7], ЭДС ячейки (1)  $E$  связана с химическим потенциалом атома серебра, растворенного в  $\text{Ag}_x\text{ZrSe}_2$   $\mu_{\text{Ag}}$  следующим соотношением:

$$eE = -(\mu_0 - \mu_{\text{Ag}}), \quad (2)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\mu_0$  — химический потенциал серебра в стандартном состоянии (объемном куске серебра). Таким образом, зависимость ЭДС ячейки (1) от температуры и концентрации серебра позволяет определить границы однофазных областей.

## 2. Результаты и обсуждение

Зависимость удельной свободной энергии образования  $\text{Ag}_x\text{ZrSe}_2$  приведена на рис. 1 и имеет вид, характерный для материалов, у которых уровень Ферми расположен между дном зоны проводимости и серединой примесной зоны, имеющей поляронную природу [8]. На это указывает наличие двухфазной области, наблюдаемой в форме „плато“ на зависимости  $E(x)$  и появляющейся при внедрении уже первых атомов серебра. Согласно правилу фаз Гиббса, независимость свободной энергии образования от концентрации одного из компонентов

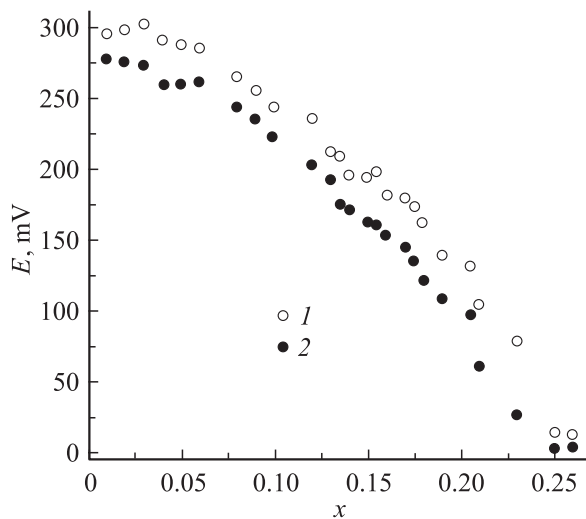


Рис. 1. Зависимость удельной свободной энергии образования  $\text{Ag}_x\text{ZrSe}_2$  как функция содержания серебра  $x$  при температуре 573 (1) и 423 К (2).

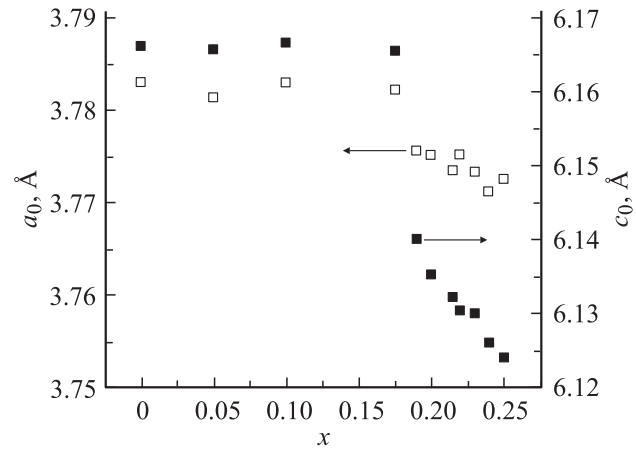


Рис. 2. Зависимость гексагональных постоянных решетки  $\text{ZrSe}_2$  от концентрации внедренного серебра  $x$  при комнатной температуре.

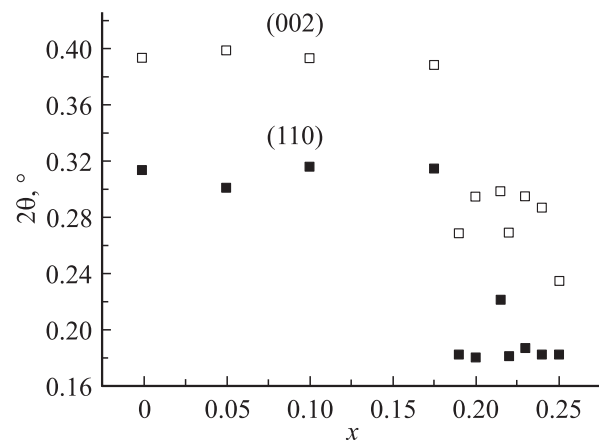


Рис. 3. Концентрационная зависимость полуширины линий (002) и (110) от содержания серебра в  $\text{Ag}_x\text{ZrSe}_2$  (представлена с помощью дифракционного угла  $2\theta$ ).

в изобарно-изотермических условиях может быть объяснена только неоднородностью образца. Всего в системе  $\text{Ag}-\text{ZrSe}_2$  наблюдается две однофазные области, которые определяются наклонными участками зависимости  $E(x)$ , с границами при  $T = 473$  К  $0.06 < x < 0.14$  и  $0.175 < x < 0.23$ .

При охлаждении до комнатной температуры наиболее бедная серебром фаза распадается, по-видимому, перитектически. Об этом свидетельствует независимость параметров решетки от концентрации внедренного серебра в области  $x = 0-0.175$ , полученная при комнатной температуре и приведенная на рис. 2. В этой области составов дифрактограммы  $\text{Ag}_x\text{ZrSe}_2$  ничем не отличаются от той, что получается для исходного  $\text{ZrSe}_2$ . Такая же ситуация наблюдалась и для системы  $\text{Ag}_x\text{TiSe}_2$ , где обе фазы  $\text{TiSe}_2$  и  $\text{Ag}_{0.25}\text{TiSe}_2$  имели близкие значения параметров, так что дифракционные линии от обеих фаз не разрешались [9]. С этим выводом согласуется и концентрационная зависимость ширины дифракционных ли-

ний для рефлексов (110), описывающих параметр  $a_0$  гексагональной решетки, и рефлексов (002), описывающих параметр  $c_0$  (рис. 3). Видно, что наблюдаются две области составов, отличающихся разной шириной линии. Вероятно, данное обстоятельство связано с тем, что близость параметров  $ZrSe_2$  и  $Ag_{0.175}ZrSe_2$  не позволяет разрешить линии каждой из этих фаз.

В области гомогенности единственной стабильной при комнатной температуре фазы, которую можно обозначить как  $Ag_{0.25}ZrSe_2 = AgZr_4Se_8$ , при  $x > 0.175$  наблюдается уменьшение обеих постоянных решетки. Это свидетельствует об уменьшении объема элементарной ячейки  $ZrSe_2$  вследствие внедрения серебра. Такое поведение отличает эту систему от того, что наблюдалось для интеркалатных материалов на основе дихалькогенидов титана, где сжатие в направлении оси  $c$  сопровождается ростом параметра  $a_0$ , так что общий объем элементарной ячейки слабо растет с ростом концентрации интеркаланта. Традиционно уменьшение параметра  $c_0$  в интеркалатных соединениях дихалькогенидов титана с поляронным типом локализации носителей заряда принято связывать со сближением слоев решетки-матрицы вследствие образования ковалентных центров  $Ti-M-Ti$  ( $M$  — внедренный металл) [1,4]. Вероятно, то же самое происходит и в случае  $Ag_xZrSe_2$ . Причиной образования таких центров считается гибридизация  $d_{z^2}$ -орбиталей переходного металла решетки-матрицы —  $Ti$  или  $Zr$  — и валентных состояний интеркаланта, в нашем случае  $5s$ -состояний серебра. Причина сжатия решетки в пределах базисной плоскости остается не вполне ясной. Вероятно, такое поведение также может быть результатом возникновения ковалентных связей. Однако, в какой подрешетке они возникают и с какими состояниями связаны, еще предстоит выяснить.

Порошковая рентгенограмма  $AgZr_4Se_8$  индексируется в тригональной сингонии с пространственной группой  $P\bar{3}m1$ , совпадающей с группой исходного  $ZrSe_2$ . При комнатной температуре не наблюдаются никаких признаков упорядочения серебра. Данное обстоятельство также является аргументом в пользу поляронной природы стабильности этой фазы — при температуре существенно ниже точки коллапса поляронной зоны упорядоченное состояние интеркаланта неустойчиво [10].

На рис. 4 представлены температурные зависимости электропроводности для составов  $x = 0.20$  и  $0.25$ . Активационная зависимость проводимости, наблюдающаяся, несмотря на высокую концентрацию электронов, внесенных вместе с серебром ( $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), свидетельствует о том, что эти электроны не попадают в зону проводимости  $ZrSe_2$ , как того требовала бы модель жесткой зоны. Вероятно, перенос электронов при интеркалации происходит в зону гибридных состояний  $Ag5s/Zr4d$ , расположенных вблизи уровня Ферми. Температурную зависимость проводимости в области температур  $T > 300 \text{ K}$  можно описать как  $\sigma = \sigma_0 \exp(U/kT)$ , где  $U$  — энергия активации. Увеличение абсолютной величины проводимости с ростом  $x$  и одновременное

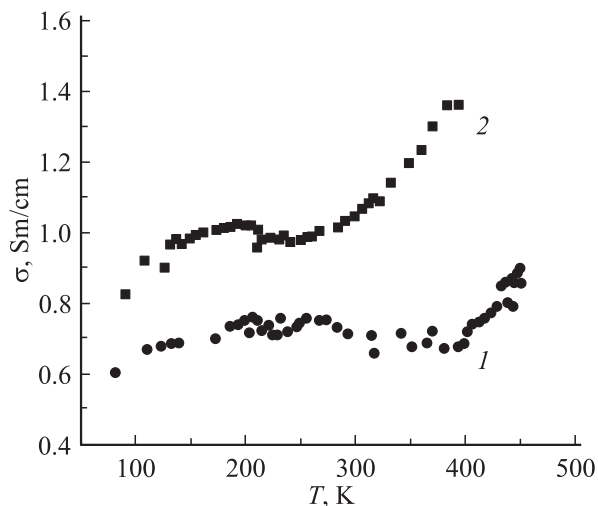


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости для двух составов  $Ag_xZrSe_2$ , однофазных во всей исследованной области температур.  $x$ : 1 — 0.20, 2 — 0.25.

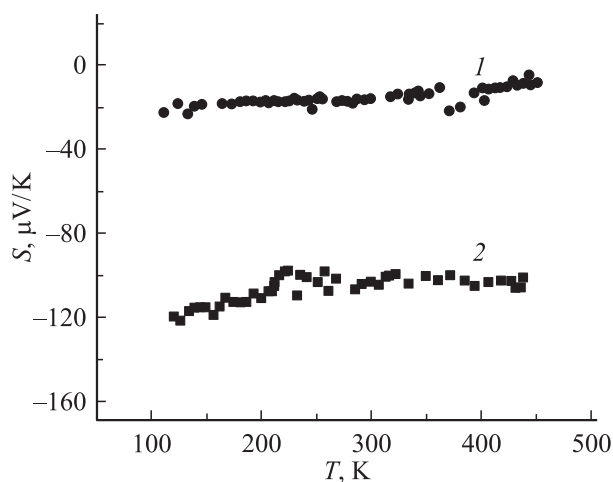


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента Зеебека для двух составов  $Ag_xZrSe_2$ , однофазных во всей исследованной области температур.  $x$ : 1 — 0.25, 2 — 0.20.

увеличение энергии активации можно интерпретировать как результат увеличения вклада в проводимость локализованных электронов, внесенных вместе с серебром. С этим хорошо согласуется уменьшение величины коэффициента Зеебека с ростом  $x$ , а его температурная зависимость указывает на наличие нескольких типов носителей заряда (рис. 5). Предположительно, это могут быть собственные электроны и дырки  $ZrSe_2$ , а также примесные электроны серебра. Ковалентные центры  $Zr-Ag-Zr$  одновременно являются как центрами локализации электронов проводимости, так и центрами деформации решетки. Такого рода объекты можно рассматривать как ковалентные поляроны.

Таким образом, экспериментальные результаты подтверждают ожидавшийся поляронный тип локализации

носителей заряда в системе  $\text{Ag-ZrSe}_2$ . Как показано в [8], граница однофазного состояния с минимальным содержанием интеркаланта соответствует совпадению уровня Ферми и середины зоны поляронных состояний — в данном случае, зоны гибридных состояний  $\text{Ag}5s/\text{Zr}4d$ . Концентрация электронов, которые необходимо внести в материал для достижения заполнения этой зоны наполовину, зависит от ее положения относительно уровня Ферми исходного материала. А эта величина, в свою очередь, определяется величиной эффективного потенциала ионизации  $I_{\text{eff}}$  интеркалированного атома [4]. От табличного значения  $I_{\text{eff}}$  отличается на величину постоянной экранирования  $\gamma$ , так что  $I_{\text{eff}} = \gamma I_i$ , где  $I_i$  — потенциал ионизации свободного атома или иона. Для интеркалатных соединений на основе  $\text{TiSe}_2$  величина постоянной экранирования была определена:  $\gamma = 1/33$  [4]. При этом потенциал ионизации серебра, внедренного в  $\text{TiSe}_2$ ,  $I_{\text{Ag}}^{\text{TiSe}_2} = \gamma 7.5763 \approx 0.23 \text{ eV}$  [11] соответствовал положению уровня Ферми примерно в середине поляронной зоны. Таким образом, внедрение атомов с потенциалом ионизации, меньшим, чем  $I_{\text{eff}} = 0.23 \text{ eV}$ , не должно было приводить к образованию ковалентных центров. Ближе всего по величине потенциала ионизации к  $I_{\text{Ag}}^{\text{TiSe}_2}$  является  $I_{\text{Li}}^{\text{TiSe}_2} = \gamma 5.3918 \approx 0.16 \text{ eV}$ . Надежно установлено, что внедрение лития приводит к переносу заряда от интеркаланта на решетку  $\text{TiSe}_2$ , при этом внесенные электроны остаются полностью свободными, без каких-либо признаков локализации [12]. По-видимому, данный факт является следствием того, что гибридная зона, возникающая при внедрении лития, располагается слишком высоко над уровнем Ферми и поэтому оказывается пустой. Очевидно, что положения зоны гибридных состояний относительно уровня Ферми исходного материала в случае внедрения серебра в  $\text{TiSe}_2$  и  $\text{ZrSe}_2$  будут различны из-за различия в величине  $\gamma$ . Тогда, если пренебречь дисперсией поляронной зоны, отношение ширины двухфазной области для этих материалов должно равняться отношению их постоянных экранирования  $\gamma(\text{TiSe}_2)/\gamma(\text{ZrSe}_2) = 1.31$ . Это позволяет определить величину  $\gamma(\text{ZrSe}_2) \approx 1/25$ . Следовательно, при внедрении в  $\text{ZrSe}_2$  эффективный потенциал ионизации лития составляет  $I_{\text{Li}}^{\text{ZrSe}_2} \approx 0.22 \text{ eV}$ . Эта величина столь близка к критической, что представляется возможным образование ковалентных центров  $\text{Ti-Li-Ti}$  (поляронов).

В настоящее время в литературе имеются данные относительно соединений  $\text{ZrSe}_2$  с литием. Согласно им, в системе  $\text{Li}_x\text{ZrSe}_2$  наблюдалось отсутствие зависимости параметров решетки от содержания интеркалированного лития вплоть до  $x = 0.4$ . Этот состав соответствует переходу от полупроводникового типа проводимости к металлическому. С обширной дискуссией, посвященной обсуждению экспериментальных результатов и природы этого перехода, можно ознакомиться в обзоре [13]. Наиболее убедительными, на наш взгляд, были аргументы [14], на основании которых авторы

пришли к выводу о двухфазности области  $0 < x < 0.4$ . Это позволяет предположить, что интеркаляция лития в  $\text{ZrSe}_2$  также приводит к образованию поляронов. Сдвиг концентрационной границы фазовой неустойчивости при замене серебра на литий хорошо согласуется с меньшим потенциалом ионизации лития, а совпадение независимости параметров решетки при концентрации интеркаланта меньше критической подтверждает правильность предложенной модели.

Таким образом, в случае  $\text{ZrSe}_2$  наблюдается уменьшение постоянной экранирования потенциала интеркаланта по сравнению с аналогичной величиной для  $\text{TiSe}_2$ . Поскольку различие между этими двумя материалами состоит в том, что у первого наблюдается щель на уровне Ферми, то логичным представляется заключение о критической важности наличия свободных носителей заряда, способных экранировать потенциал внедренного иона и препятствовать тем самым образованию ковалентных связей между интеркалантами и решеткой-матрицей.

## Список литературы

- [1] A. Titov, S. Titova, M. Neumann, V. Pleschey, Yu. Yarmoshenko, L. Krasavin, A. Dolgoshein, A. Kuranov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **311**, 161 (1998).
- [2] А.Н. Титов, Х.М. Биккин. *ФТТ* **34**, 3593 (1992).
- [3] M. Koyano, H. Negishi, Y. Ueda, M. Sasaki, M. Inoue. *Phys. Stat. Sol. (b)* **138**, 357 (1986).
- [4] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. *ФТТ* **42**, 1567 (2000).
- [5] А.Н. Титов. *Изв. РАН, Неорганические материалы*, **33**, 534 (1997).
- [6] W. Bulletin. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 4501 (1978).
- [7] J.B. Wagner, C. Wagner. *J. Chem. Phys.* **26**, 1602 (1957).
- [8] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. *ФТТ* **42**, 425 (2000).
- [9] Л.С. Красавин, А.Н. Титов, В.М. Антропов. *ФТТ* **40**, 2165 (1998).
- [10] А.Н. Титов, С.Г. Титова. *ФТТ* **43**, 605 (2001).
- [11] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [12] P.C. Klipstein, C.M. Pereira, R.H. Friend. *Phil. Mag.* **B56**, 531 (1987).
- [13] R.H. Friend, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **36**, 1 (1987).
- [14] C. Berthier, Y. Chabre, P. Segransan, P. Chevalier, P. Trichet, A. Le Mehaute. *Solid State Ionics* **5**, 379 (1981).