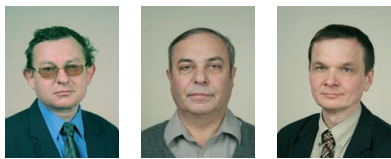


## Взаимосвязь спектров поляронов и термодинамики интеркалатных материалов

Титов А.Н., Ярмошенко Ю.М., Постников А.В., Кузнецова Т.В.



**На примере интеркалатных соединений дихалькогенидов титана изучена термодинамика изменения степени локализации поляронов малого радиуса при изменении внешних параметров – температуры, концентрации, давления. Показано, что в зависимости от значений этих параметров изменение степени локализации может быть плавным либо скачкообразным переходом. Последнее отвечает дискретному спектру энергии поляронов.**

Поляронная форма носителей заряда из-за температурной зависимости плотности состояний на уровне Ферми способна оказывать влияние на термодинамическую устойчивость материалов, см. рис.1.

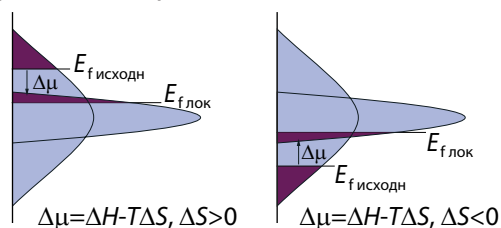


Рис.1

Схема сдвига уровня Ферми при коллапсе поляронной зоны. Слева: при её заполнении более чем наполовину (энтропия процесса положительна, процесс термодинамически выгоден); справа: при заполнении менее чем наполовину (энтропия процесса отрицательна, процесс термодинамически невыгоден).

Коллапс поляронной зоны в материалах, где она заполнена менее чем наполовину, приводит к распаду фазы на области, обогащённые и обеднённые электронами, см. рис.2.

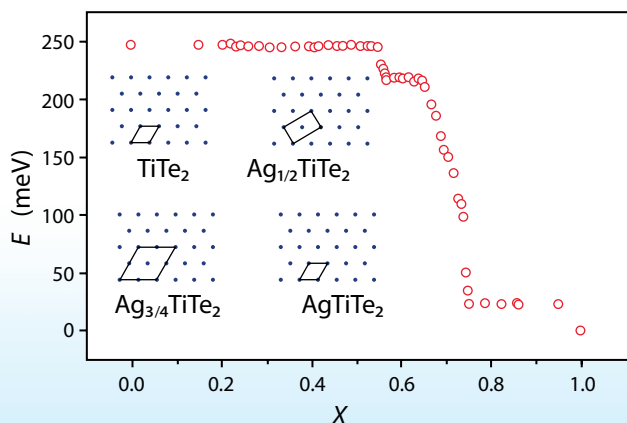


Рис.2

Свободная энергия  $Ag_xTiTe_2$  как функция концентрации серебра. Участок «плато» соответствует области смеси фаз –  $TiTe_2$  и  $Ag_{0,55}TiTe_2$ , отвечающей условию устойчивости фаз с поляронной формой носителей заряда

Информацию об энергетическом спектре электронов в таких материалах можно получить методом фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES). Данные для материалов с поляронной зоной, заполненной более чем наполовину, указывают на формирование ниже уровня Ферми бездисперсионных зон, которые можно идентифицировать как поляронные.

Основным источником информации о фоновом спектре материалов является неупругое рассеяние нейтронов. Характерные спектры для поликристаллических образцов  $M_xTiSe_2$ ,  $M=Fe, Ag$  показаны на рис.3. Хорошо видно, что

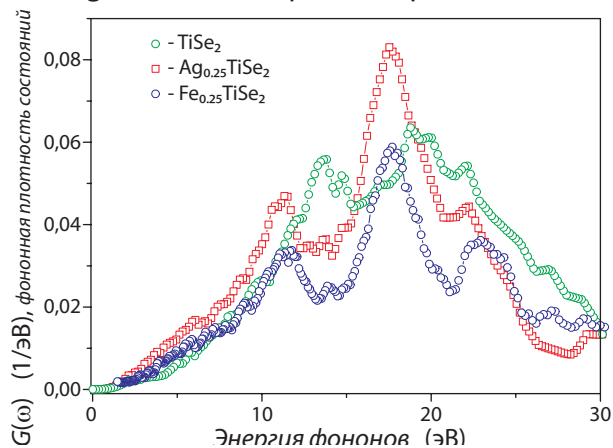


Рис.3

Плотность фонных состояний  $G(\omega)$  по данным неупругого рассеяния нейтронов для материалов с поляронной зоной, расположенной непосредственно на уровне Ферми ( $Ag_xTiSe_2$ ) и под ним ( $Fe_xTiSe_2$ ) в сравнении с  $G(\omega)$  исходного  $TiSe_2$

внедрение серебра приводит к сдвигу низкоэнергетического края фонной плотности состояний, а внедрение железа не влияет на его положение. Этот эффект связан, по нашему мнению, с изменением плотности состояний

на уровне Ферми в случае  $Ag_xTiSe_2$  из-за совпадения полярной зоны с уровнем Ферми и отсутствием такого влияния для  $Fe_xTiSe_2$ , где полярная зона отделена от уровня Ферми щелью, см. рис.4.

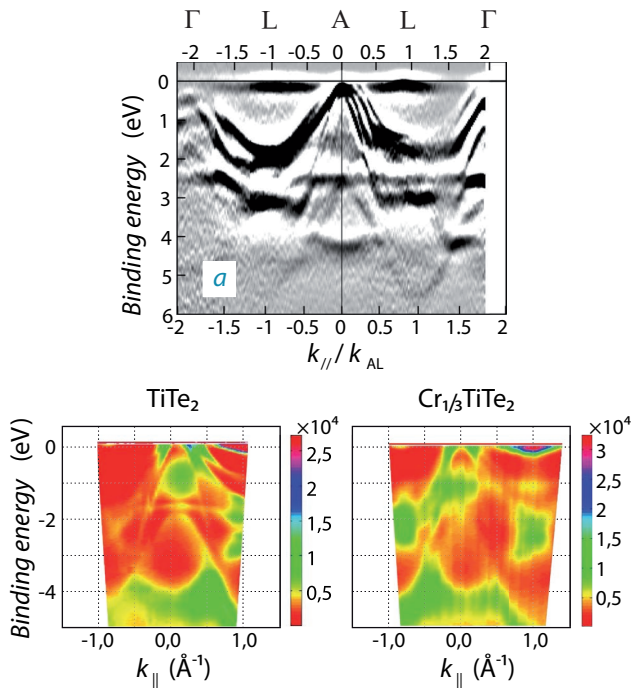


Рис.4

Проекции зон на плоскость Г-А-Л зоны Бриллюэна для  $Fe_xTiSe_2$  и  $Cr_xTiTe_2$ . Отчётливо видны бездисперсионные зоны с энергией связи 0,3эВ ( $Fe_xTiSe_2$ ) и ~1эВ ( $Cr_xTiTe_2$ )

Температура Дебая, рассчитанная из плотности фоновых состояний, полностью повторяет зависимость сдвига уровня Ферми при коллапсе полярной зоны от потенциала ионизации примеси, см. рис.5.

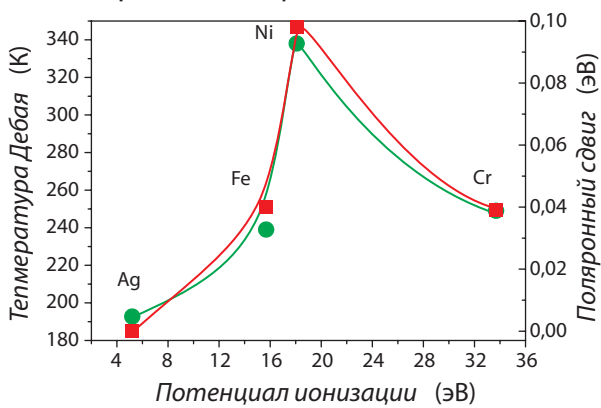


Рис.5

Температура Дебая интеркалатных соединений и величина сдвига уровня Ферми при коллапсе полярной зоны (поляронный сдвиг) как функция потенциала ионизации интеркалированной примеси

В материалах, где полярная зона отделена от уровня Ферми щелью, коллапс полярной

зоны не приводит к сдвигу уровня Ферми и этот переход является плавным, см. рис.6.

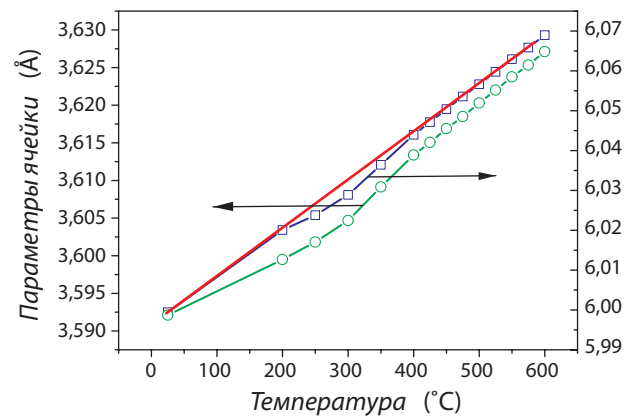


Рис.6

Температурная зависимость постоянных решётки  $Fe_{0,25}TiSe_2$  вблизи температуры коллапса полярной зоны (~300°C)

Дифференциальный термический анализ (ДТА), рис.7, показывает наличие излома в точке коллапса полярной зоны наряду с тепловым эффектом при температуре 500°C, где решётка полностью сохраняет свои размеры.

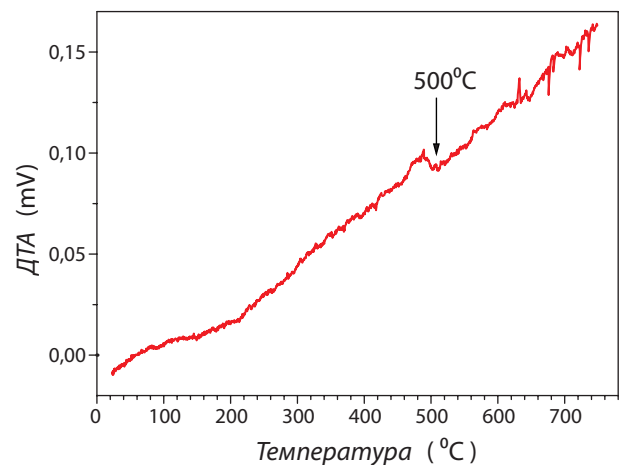


Рис.7

ДТА-зависимость  $Fe_{0,25}TiSe_2$ . Вблизи точки коллапса полярной зоны наблюдается излом; тепловой эффект при температуре 500°C не совпадает ни с какими решёточными аномалиями

Очевидно, тепловой эффект связан со сдвигом уровня Ферми при уширении полярной зоны из-за нагрева – процесс, обратный показанному на рис.1 слева. Коллапс же полярной зоны является переходом плавным.

Попадание полярной зоны на уровень Ферми обеспечивает дискретность энергетического спектра поляронов, в противном случае их спектр оказывается сплошным.