

Список использованных сокращений

- МПУФ – металл с перестраиваемым уровнем Ферми;
- вдВ-щель – ван-дер-Ваальсова щель;
- ПМ – переходный металл;
- СДПМ – слоистые дихалькогениды переходных металлов;
- ТП – тригонально-призматический;
- РМ – решётка-матрица;
- ДДХ (модель) – модель Дана, Дана и Хееринга [22.1];
- Окта-, тетра – позиции – октаэдрически и тетраэдрически координированные халькогеном позиции ван-дер-Ваальсовой щели;
- ВСС - виртуально связанные состояния;
- ВСС-2 – двумерный вариант виртуально связанных состояний;
- ВЗП – волна зарядовой плотности;
- ЭИ – экситонный изолятор;
- ПЛС – полоса локализованных состояний;
- ВТ, НТ – высокотемпературная, низкотемпературная модификации интеркалатных соединений;
- модели РШТ – модель Райса-Штресслера-Тумбса [21.4];
- модель РГ – модель решёточного газа [15.4];
- КПЗ – коллапс поляронной зоны.

Введение

Прогресс техники последних десятилетий связан с использованием материалов и искусственно созданных систем (ИС), состоящих из структурных фрагментов, нанометровых масштабов, обладающих различными свойствами. При этом одни фрагменты играют роль источника носителей заряда и/или модулируют движение носителей тока в другом фрагменте, играющем роль собственно проводника. Функционирование устройств, использующих такие материалы и искусственные системы, зависит от характера связи между структурными фрагментами. Эти связи намного слабее обычно существующих в кристаллических твёрдых телах из-за гораздо больших характерных расстояний между атомами, входящими в разные фрагменты. Слабость связей позволяет эффективно влиять на их характеристики внешними воздействиями, обеспечивая, таким образом, исключительное разнообразие свойств материалов и ИС со структурными фрагментами.

Удачной моделью такого рода соединений могут служить интеркалатные материалы, в которых роль проводника играет сама решётка-матрица, а роль фрагмента, влияющего на электронные свойства, выполняет интеркалированная примесь. Интеркалатными называют материалы, в решётку которых обратимым образом могут быть внедрены инородные объекты: атомы, молекулы или даже фрагменты кристаллических решёток других материалов. Как следует из такого определения связь между внедрённым объектом и матрицей должна быть намного слабее связи в пределах исходной решётки. Это и определяет главный критерий материалов, допускающих их интеркалирование - такие материалы должны содержать большие, по кристаллографическим масштабам, полости. Естественно, что такое условие выполняется для материалов, состоящих из структурных фрагментов различающихся формой и способом сопряжения. Среди них слоистые материалы: графит, слюды, различные алюмосиликаты; одномерные: трихалькогениды и халько-галогениды переходных металлов; материалы, состоящие из трёхмерных кластеров: фазы Шевреля, опал, а также объекты, которые трудно однозначно классифицировать с точки зрения геометрии интеркалируемого материала: трубчатые и шарообразные фуллерены, биологические мембраны и пр. Очевидно, что задача объять всё многообразие свойств такой группы материалов близка по своей осуществимости к задаче “объятия необъятного”.

Наиболее интересными с точки зрения задачи, сформулированной в самом начале, являются интеркалатные материалы на основе слоистых соединений. Причиной тому топологические свойства таких систем - возможность получить зависимость свойств от концентрации интеркалированной примеси. Действительно, в случае одномерных материалов появление даже единичной примеси блокирует перенос (порог протекания равен нулю). В случае

же трёхмерных систем влияние примеси на движение носителя заряда весьма сложно. Порог протекания для большинства трёхмерных решёток составляет 0,12-0,25. То есть при такой концентрации примеси уже возможно формирование примесной зоны, соответственно, прекращение же участия в процессах переноса остаточной зоны соединения-матрицы требует концентрации примеси 0,75-0,87 (доля примеси приведена в расчёте на формульную единицу соединения-матрицы). Это означает, что большую часть концентрационного интервала занимает область, где одновременно и остаточная (неискажённая) зона соединения-матрицы и примесная зона участвуют в явлениях переноса. В случае, если материал обладает заметной анизотропией ситуация с влиянием примеси на движение носителей заряда становится ещё более сложной. И это относится только к наиболее оптимистичному случаю, когда область кристалла, в которой примесь влияет на движение носителя заряда, совпадает с размером узла кристаллической решётки!

В двумерном же случае порог протекания для всех решёток близок к 0,5. Это позволяет изучать процессы переноса в случае переноса как по остаточной зоне соединения-матрицы так и по примесной зоне, плавно изменяя их ширину изменением концентрации примеси и избавившись от области комбинированного переноса. Подобный подход позволяет получить информацию о влиянии ширины примесной зоны и, следовательно, степени локализации носителей заряда на транспортные и иные свойства материалов.

Особый интерес представляют материалы с магнитными атомами, как в составе соединения-матрицы, так и интеркалированными в неё. Изменение степени локализации электронов может в этом случае повлиять на магнитный момент таких атомов и, следовательно, на характер взаимодействия с ними носителей заряда.

Группой интеркалатных материалов, отвечающих перечисленным требованиям, являются материалы на основе слоистых дихалькогенидов переходных металлов, и особенно, дихалькогенидов металлов подгруппы титана. Зона проводимости этих материалов образована, в основном, 3d-состояниями переходного металла и концентрация собственных электронов не превышает 10^{20} см⁻³ даже в случае самого большого перекрытия с валентной зоной (случай TiTe₂). Эта величина мала по сравнению с вносимой при интеркаляции, что позволяет контролировать концентрацию носителей, изменяя содержание и валентность интеркалируемой примеси.

Подобного рода соединения на основе как слоистых дихалькогенидов переходных металлов, так и графита весьма подробно изучались в течение 70-х - 80-х годов. При этом исследовали, главным образом, соединения, получаемые внедрением щелочных металлов. Для таких материалов твёрдо установлено, что интеркаляция приводит к увеличению концентрации носителей заряда, так, что доля электронов, перенесённых с интеркаланта на соединение-матрицу близка к единице. При этом концентрационные зависимости электронных свойств можно описать

в предположении неизменности электронной структуры под влиянием интеркаляции. Таким образом, интеркаляция в этом случае сводится только к изменению положения уровня Ферми, и интеркалированные ионы не оказывают влияния на подвижность носителей заряда. Удачный термин для таких материалов был предложен в работах Кембриджской школы: “металл с перестраиваемым (turnable) уровнем Ферми” (МПУФ). Удобная возможность изменять положение уровня Ферми, не внося искажений в зонную структуру материала, сделала интеркаляцию мощным инструментом исследования. С использованием этого метода было получено несколько принципиально важных для физики низкоразмерных систем результатов - установлено влияние размерности системы на переход материала в сверхпроводящее состояние, определён характер электрон-фононного взаимодействия, исследовано влияние концентрации носителей заряда на возможность реализации состояния Пайрлсовского диэлектрика и пр.

Однако, при использовании других объектов для интеркаляции, эти хорошо разработанные и подтвердившие свою плодотворность подходы начали давать сбои. Так, согласно концепции МПУФ, интеркаляция должна приводить к увеличению расстояния между структурными фрагментами решётки-матрицы, в данном случае - слоями X-T-X, что и наблюдалось при внедрении всех, даже столь маленьких как Li, ионов. Но для системы M_xTiSe_2 оказалось, что внедрение переходных металлов приводит к прямо противоположному эффекту. При тщательном рассмотрении электронных свойств M_xTiS_2 , $M = Ag, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ а также Fe_xTiSe_2 оказалось, что наблюдается несовпадение экспериментальных результатов с тем, что предсказывает концепция МПУФ. В связи с этим, была сделана попытка, связать указанное расхождение с влиянием магнитного момента интеркалированной примеси. При этом предполагалось, что примесь влияет на движение носителей заряда, создавая дополнительное рассеяние. Действительно, для ряда систем M_xTiS_2 такая попытка оказалась успешной. С другой стороны, методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии были получены результаты, недвусмысленно указывающие на возникновение ковалентных связей между интеркалированными атомами и решёткой-матрицей в этих соединениях.

Как бы то ни было, но бесспорно то, что в случае интеркалирования дихалькогенидов титана переходными металлами и серебром, внедрённый атом уже нельзя рассматривать только как источник электронов, а следует учитывать вносимые им изменения плотности состояний исходного материала. В случае рассеяния изменения имеют тривиальную температурную зависимость; в случае же ковалентной связи, такой центр (интеркалированный атом вместе с ближайшим окружением решётки-матрицы) можно рассматривать как квази-молекулу. Состояние такой квази-молекулы должно быть чувствительно к концентрации электронов, локализованных на ней и, следовательно, степени локализации носителей заряда и характера обмена электронами между ней и основной решёткой. С другой стороны, все эти характеристики связаны с размерами

и структурой самой квази-молекулы и, следовательно, в процессы локализации носителей оказываются замешаны и упругие свойства и самого центра и его кристаллографического окружения. Следовательно, электроны, локализованные на квази-молекуле и обуславливающие её существование, можно рассматривать как разновидность полярона – примесный полярон. В отличие от полярона классического, который может формироваться в однородной решётке, такой полярон возможен только в подрешётке примеси или узлов основной решётки, её координированных. Как будет показано дальше температурная зависимость степени локализации таких электронов, полностью совпадает с теоретическими представлениями, развитыми для случая классического полярона. Это делает интеркалатные соединения дихалькогенидов титана исключительно интересным и важным модельным объектом исследования.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния характеристики примеси и решётки-матрицы на природу их взаимодействия, а также обратному влиянию характера этого взаимодействия на свойства материала. Эту задачу предполагается решать на примере диселенида и дителлурида титана интеркалированных переходными металлами и серебром, а также привлекая в качестве примеров дисульфид титана и мисфитные соединения $(\text{PbS})_{0,59}\text{TiS}_2$ и $(\text{GdS})(\text{TiS}_2)_2$, интеркалированных серебром. При этом особое внимание будет уделено специфическим свойствам материалов, появляющихся в случае наличия высокой концентрации центров локализации носителей заряда.

В Главе 1 рассматриваются структурные особенности интеркалатных соединений дихалькогенидов титана, не требующие учёта возмущений вносимых интеркалантом в электронную структуру решётки-матрицы. Показано, что этот подход, будучи справедлив для случая щелочных металлов, неприемлим при интеркаляции металлов, дающих ионы с большим зарядом – благородных и переходных металлов.

Глава 2 посвящена рассмотрению теоретических и экспериментальных результатов изучения электронной структуры как исходных дихалькогенидов титана, так и их интеркалатных соединений. Представлены данные, указывающие на формирование ковалентных центров Ti-M-Ti, M – интеркалант, действующих как ловушки для свободных носителей заряда.

В Главе 3 рассмотрены электрические и магнитные свойства интеркалатных соединений с благородными и переходными металлами. Показан существенный вклад ковалентных центров в процессы переноса и, особенно, их влияние на величину эффективного момента примеси.

Глава 4 посвящена термодинамике интеркалатных материалов. Показано, что примесные состояния, связанные с формированием центров Ti-M-Ti, имея малую энергию связи оказывают существенное влияние на поведение термодинамических функций и устойчивость фаз. Рассмотрен характер этого влияния и показано, что влияние упругости решётки на возможность

формирования ковалентных центров приводит к нетривиальной температурной зависимости свободной энергии материала.

Структура слоистых дихалькогенидов переходных металлов IVb группы и их интеркалатных соединений

1.1. Структура и химическая связь в слоистых дихалькогенидах переходных металлов (СДПМ) IVb группы

1.1.1. Кристаллическая структура СДПМ

Слоистые дихалькогениды переходных металлов, частным случаем которых являются дихалькогениды титана, относятся к широкому классу материалов со структурными фрагментами. Структурно дихалькогениды титана можно рассматривать как набор (стопку) сложных слоёв («сэндвичей»), состоящих из гексагонального слоя переходного металла (ПМ), с обеих сторон окружённого гексагональными же слоями халькогена, сдвинутыми относительно ПМ-слоя на $\pm\frac{1}{2}$ вдоль направления [210]. Атомы внутри такого «сэндвича» связаны сильными ковалентными связями, а сами «сэндвичи» разделены промежутками, т.н. Ван-дер-Ваальсовыми (ВдВ) щелями, близкими по ширине к расстоянию между слоями халькогена.

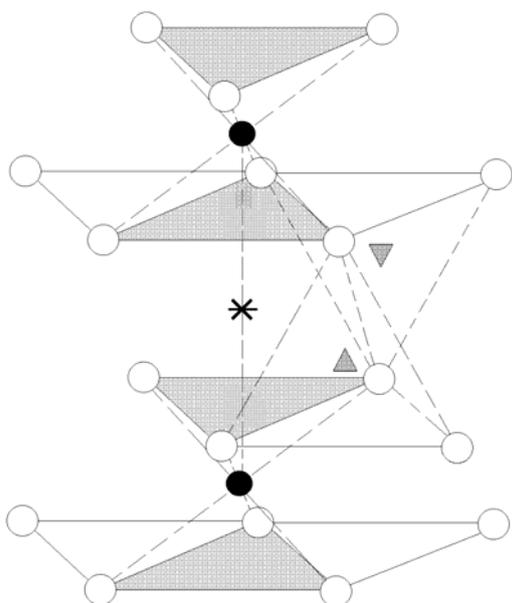


Рисунок 1.1.

Схематическое изображение структуры MX_2 (структурный тип CdI_2). Пустые кружки – халькоген, чёрные кружки – переходный металл. Звёздочкой отмечена октаэдрическая позиция ВдВ щели. Треугольниками показаны тетраэдрические позиции ВдВ щели; видно, что они распадаются на два набора, отмеченных треугольниками вершиной вверх и вершиной вниз, соответственно.

Атом титана находится в приблизительно октаэдрическом окружении атомов халькогена, несколько удлинённом вдоль нормали к плоскости слоя (направление c). Очевидно, что в пределах ВдВ-щели также имеются позиции абсолютно аналогичные (октаэдрическим окружением

халькогена) позициям, занимаемым атомами титана. Структурный тип, получающийся в случае их заполнения, называется “NiAs”, при полном отсутствии в них атомов – структурным типом “CdI₂”.

Пространственная группа в обоих случаях $P\bar{3}m1$ характеризуется инверсионной осью 3-го порядка направленной вдоль нормали к плоскости «сэндвичей». Понижение порядка симметрии до 3-го, несмотря на гексагональную симметрию всех слоёв, входящих в состав «сэндвича» связана с различным сдвигом халькогенных плоскостей относительно плоскости атомов титана. Такой сдвиг можно рассматривать как разворот халькогенных плоскостей на угол 60° друг относительно друга. Поскольку, каждый атом титана координирован тремя атомами халькогена из каждой плоскости, то такой разворот приводит к неэквивалентности верхней и нижней плоскостей халькогена и, как следствие, к снижению симметрии. В отсутствие заполнения ВдВ щели связь между «сэндвичами» является слабой, что и обеспечивает квазидвумерный характер свойствам этих материалов. Именно это обстоятельство и привело к тому, что природу связи между «сэндвичами» принято интерпретировать как ВдВ. Однако, по мнению многих авторов [1], такая интерпретация, скорее всего, неверна. По их мнению эта связь имеет ковалентную природу и существует благодаря слабому перекрытию p_z - орбиталей халькогена.

Таблица 1.1. Структурные характеристики СДПМ IVb группы. Исходные данные взяты из работы [2.1].

СДПМ	Степень ионности (по Поллингу)	a_0 (Å)	c_0 (Å)	c_0/a_0
TiS ₂	0,22	3,407	5,695	1,672
ZrS ₂	0,26	3,662	5,813	1,587
HfS ₂	0,30	3,635	5,837	1,606
TiSe ₂	0,18	3,540	6,008	1,697
ZrSe ₂	0,22	3,770	6,138	1,628
HfSe ₂	0,26	3,748	6,159	1,643
TiTe ₂	0,09	3,766	6,491	1,724
ZrTe ₂	0,12	3,950	6,630	1,678
HfTe ₂	0,15	3,949	6,651	1,684

Это взаимодействие конкурирует с кулоновским отталкиванием между «сэндвичами», которое также слабо. Таким образом, наблюдаемая анизотропия СДПМ есть следствие различной энергетики связей ПМ – халькоген и халькоген – халькоген.

Степень искажённости (вытянутости вдоль направления нормали к базисной плоскости) халькогенного октаэдра определяется степенью ионности связи – чем ковалентнее связь, тем сильнее искажён октаэдр. Среди дихалькогенидов переходных металлов подгруппы титана наиболее близок к идеальному октаэдру ZrS_2 [2]. Для соединений с ещё большей степенью ионности – $HfSe_2$, HfS_2 - наблюдается небольшая «сдавленность» октаэдра в направлении нормали к базисной плоскости.

1.1.2. Электронная структура СДПМ

Впервые модель электронной структуры СДПМ была предложена Вилсоном и Иоффе [1.1] на основе анализа оптических свойств этих соединений. Многочисленные расчёты и экспериментальные работы по исследованию кинетических, магнитных и др. свойств подтвердили правильность основных положений этой модели, и сейчас она широко используется для интерпретации свойств этих материалов.

В качестве типичного представителя СДПМ рассмотрим зонную структуру ZrS_2 , полученную методом атомных орбиталей. Атомы циркония шестикратно координированы серой с локальной кубической симметрией, а элементарная ячейка содержит один атом Zr и два атома S в позициях (000) и $(1/3, 1/3, z)$, соответственно. Значение z близко к $1/4$. Ось $\langle z \rangle$, которая выбирается вдоль направления нормали к базисной плоскости (оси c), находится под углом 45° к шести осям симметрии второго порядка. Валентная зона образуется, в основном, p-орбиталями, сосредоточенными на атомах халькогена, тогда как образующие зону проводимости d-орбитали сосредоточены на атомах Zr. Обозначение энергетических зон в соответствии с основными вкладами атомных орбиталей осуществляется для удобства и по историческим причинам. В действительности же, при образовании зон происходит значительная гибридизация орбиталей – как различных орбиталей одного и того же атома, так и орбиталей разных атомов элементарной ячейки. Оценки показывают, что d-подобная зона проводимости может содержать до 25% примеси p-орбиталей и, аналогично, валентная p-подобная зона до 25% d-вклада [3].

Как известно, d-зона содержит пять различным образом пространственно ориентированных орбиталей: d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ и d_z^2 . Орбитали d_{yz} и d_{xz} направлены вдоль связей металл-халькоген и поэтому довольно сильно смешаны с p-орбиталями халькогена. Это увеличивает их энергию из-за отталкивания с отрицательно заряженным халькогеном. Орбитали d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ и d_z^2 должны были бы быть вырождены в центре зоны Бриллюэна, если бы атом Zr имел

халькогенное окружение с идеальной октаэдрической симметрией. Однако, в рассматриваемых материалах такая ситуация почти никогда не встречается [2.1]. Как правило, халькогенидный октаэдр оказывается удлинён вдоль оси c . Поэтому для орбиталей d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$, лежащих в базисной плоскости, точно посередине между слоями халькогена, смешивание с s - и p -орбиталями халькогена оказывается большим, чем для d_z^2 -орбитали, хотя и меньшим, чем для d_{yz} и d_{xz} -орбиталей. Это приводит к тому, что самую меньшую энергию из всех d -орбиталей, имеет d_z^2 -орбиталь. Эта орбиталь образует π -образное дно зоны проводимости, слабо перекрываясь с аналогично ориентированными орбиталями соседних атомов. Ширина зоны, образованной этими орбиталями колеблется в различных соединениях от 2 эВ (TaS_2) до 0,7 эВ (VSe_2) [4.1].

Используя аналогичный подход можно и p -орбитали халькогена разделить на направленные вдоль c -оси (p_z) и лежащие в базисной плоскости (p_x, p_y). Поскольку в элементарной ячейке содержится 2 атома халькогена, молекулярные орбитали могут быть получены из связующих и разрыхляющих пар этих p -орбиталей.

Многочисленные зонные расчёты, выполненные различными методами (см., например обзор [5.1, 6.1] и работы, приведённые в Таблице 1.2 Главы 2) показали справедливость описанной зонной схемы, предложенной Вилсоном и Иоффе, и одновременно продемонстрировали зависимость электронной структуры СДПМ от геометрии координации атома ПМ атомами халькогена. Отклонение формы халькогенидного окружения от правильного октаэдра в сторону удлинения его вдоль оси c в конце концов приводит к смене октаэдрической координации атома титана халькогеном на тригонально-призматическую. Это эквивалентно повороту (или сдвигу) халькогенных плоскостей на 60° относительно оси, проходящей через атом титана и совпадающей по направлению с ось c так, чтобы в соседних слоях атомы халькогена располагались строго друг над другом, образуя тригональную призму. Такая ситуация наблюдается в СДПМ V группы. Поэтому, искажение, связанное с удлинением халькогенного октаэдра принято называть тригонально-призматическим (ТП). В качестве параметра, определяющего величину ТП-искажения используется отношение постоянных решётки c_0/a_0 . Такой подход эквивалентен предположению о неизменности толщины «сэндвича» при формировании искажения. Строго говоря, это не так. Толщина «сэндвича» (z -координата атомов халькогена) также может увеличиваться при удлинении октаэдра. Однако эта величина определена далеко не для всех соединений семейства СДПМ, а там где это сделано, эффект невелик – не больше 10%. Поэтому в качестве хорошего приближения для оценки величины ТР-искажения можно использовать критерий c_0/a_0 . Для идеального октаэдра это отношение равно 1,633. Однако, реально c_0/a_0 изменяется от 1,587 для ZrS_2 до 1,8 для СДПМ V-й группы, октаэдрическая координация у которых становится неустойчивой. В случае дихалькогенидов титана эта величина увеличивается

в ряду TiS_2 (1,672) – TiSe_2 (1,697) – TiTe_2 (1,724) [2.1]. Влияние на неё интеркаляции будет рассмотрено ниже.

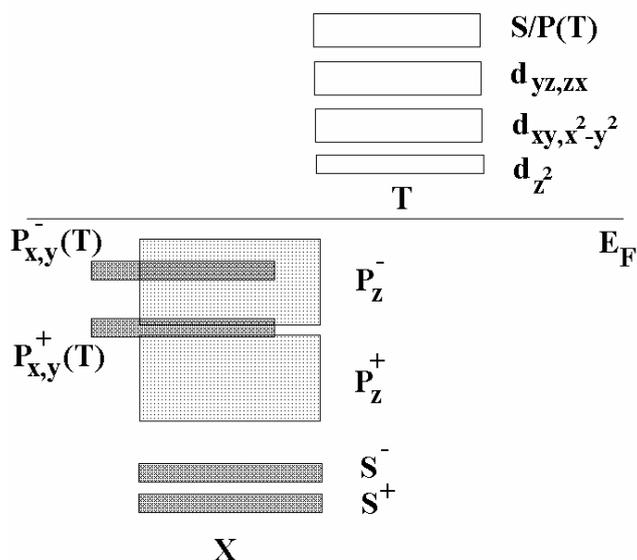


Рисунок 2.1.

Схема относительного расположения квазиатомных орбиталей в СДПМ с октаэдрическим типом координации переходного металла халькогеном, согласно модели Вилсона – Иоффе [1.1]. Слева расположены орбитали халькогена (обозначены буквой X); справа – орбитали переходного металла (обозначены буквой T). Также слева показаны P – орбитали переходного металла (P(T)), перекрывающиеся с P – орбиталями халькогена. Знаками «+» и «-» обозначены связующие и разрыхляющие орбитали, соответственно.

ТП-искажение оказывает двойное влияние на зонную структуру. Во-первых, из-за растяжения октаэдра d_z^2 – зона отделяется от d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ – зоны и смещается в сторону низких энергий. При достаточно сильном искажении, реализующемся в СДПМ VI-й группы, это может привести к перекрытию d_z^2 – зоны с валентной p-зоной и образованию щели между ними и остальными d – зонами. Во-вторых, увеличение ТП-искажения сопровождается ростом ковалентности – увеличению гибридизации d-орбиталей ПМ и p-орбиталей халькогена. Поскольку сильнее всего гибридизируются $d_{xz, yz}$ – орбитали, то увеличение ТР-искажения увеличивает щель между ними и d_{xy, x^2-y^2} – зоной за счёт некоторого смещения $d_{xz, yz}$ – зоны в сторону более высоких энергий [7.1, 8.1].

Как показано в работе [9.1], ТП-искажение понижает энергию электронов, однако, этот выигрыш с хорошей точностью компенсируется возросшей энергией отталкивания между сблизившимися атомами халькогена. Эти два вклада хорошо скомпенсированы в СДПМ V-й группы, а в СДПМ VI-й и IV-й групп доминируют первый и второй вклад соответственно.

1.2. Влияние интеркаляции на кристаллическую и электронную структуру СДПМ (приближение жёсткой зоны)

Термином «интеркаляция» принято обозначать обратимые химические реакции внедрения посторонних объектов в рыхлую решётку-матрицу без потери ей основных своих структурных характеристик. Этот термин начал употребляться с конца XIX века после изучения реакции графита с серной кислотой. Было установлено, что серная кислота может внедряться в графит, оставляя его слоистым, а затем может быть экстрагирована путём прокаливания, также, не влияя на слоистый характер структуры основного материала [10.1]. К настоящему времени известно множество рыхлых решёток, образованных сочленением структурных фрагментов различной геометрической формы – двумерные (графит, слюды, СДПМ и пр.), одномерные (алюмосиликатные минералы глин, трихалькогениды переходных металлов), объёмные плотноупакованные фрагменты (фазы Шевреля, оксидные бронзы, цеолиты), материалы с нецелочисленной размерностью, такие как биологические мембраны и пр., обладающие способностью размещать в промежутке между этими фрагментами различные посторонние объекты – атомы металлов, молекулы органических соединений и даже фрагменты других плотноупакованных решёток. Основным признаком, позволяющим классифицировать данную реакцию как интеркаляцию является возможность последующей экстракции внедрённого объекта без разрушения основной решётки. Это обеспечивается слабостью химической связи между интеркалированным объектом (интеркалантом) и основной решёткой (хозяином). Возможность изменения природы и концентрации интеркаланта в широких пределах делает этот метод мощным инструментом модификации свойств известных материалов со структурными фрагментами [10.1 - 12.1].

1.2.1. Структура интеркалатных соединений на основе СДПМ IVb группы

При интеркаляции СДПМ внедряемые атомы попадают в промежуток между «сэндвичами» - ВдВ щель. Установлено, что интеркаляция СДПМ возможна только объектами, являющимися электронными донорами. Это отличает СДПМ от других соединений, способных к интеркаляции – например, графита или органических полимеров. Последние могут быть интеркалированы как донорными, так и акцепторными примесями. Отсутствие интеркалатных соединений СДПМ с акцепторными примесями связано, по-видимому, с тем, что, попадая в вДВ щель, примеси оказываются заключёнными между отрицательно заряженными слоями халькогена. Возникающее

при этом сильное электростатическое отталкивание делает существование подобных систем невозможным. Интеркаляция же донорными примесями приводит к дополнительной стабилизации решётки в силу тех же причин [13.1].

Структура интеркалатных соединений отличается исключительным разнообразием. Для её рассмотрения следует выделить различные аспекты: (1) заполнение интеркалированными атомами различных кристаллографических позиций в пределах Ван-дер-Ваальсовой щели; (2) неравномерное заполнение различных ВдВ-щелей (т.н. стадии интеркаляции), (3) плоское упорядочение внедрённых атомов в пределах одной ВдВ-щели и (4) упорядочение плоских сеток атомов примеси, уже упорядоченных в пределах ВдВ-щели, вдоль направления нормали к базисной плоскости (5) деформация решётки за счёт изменения размеров вДВ-щели и координации ПМ халькогеном.

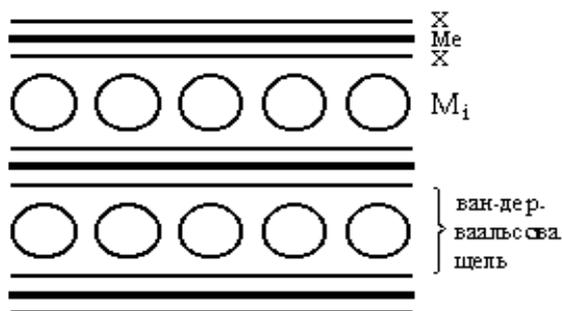


Рисунок 3.1.

Схема расположения атомов интеркаланта в решётке СДПМ. Me – переходный металл, M_i – интеркалант.

1.2.1.1. Заполнение интеркалированными атомами различных кристаллографических позиций в пределах Ван-дер-Ваальсовой щели

Установлено, что интеркалированные атомы могут заполнять только два различных набора позиций вДВ щели – октаэдрически и тетраэдрически координированные халькогеном [2.1] (см. Рис.1.1). Октаэдрически координированная позиция (окта-позиция) представляет собой точную копию локального окружения атома титана внутри «сэндвича». Она расположена точно посередине линии, параллельной оси *c*, соединяющей два ближайших атома титана. На элементарную ячейку (также как и на формульную единицу) приходится одна окта-позиция. Тетраэдрические позиции (тетра-позиции) определяются как центры тетраэдров, образованных халькогенами одного слоя (основание) и одним из атомов халькогена из другого слоя. Поскольку каждый атом халькогена участвует в образовании таких тетраэдров попеременно как часть основания и как вершина, то на элементарную ячейку приходится 2 тетра-позиции. Центры этих тетраэдров слегка сдвинуты от середины вДВ щели в сторону основания тетраэдров, образуя две близко лежащих плоскости, параллельных базисной, и симметричных относительно плоскости,

проходящей через середину вДВ щели. Геометрическое рассмотрение показывает, что тетра-позиции несколько меньше, чем окта-позиции.

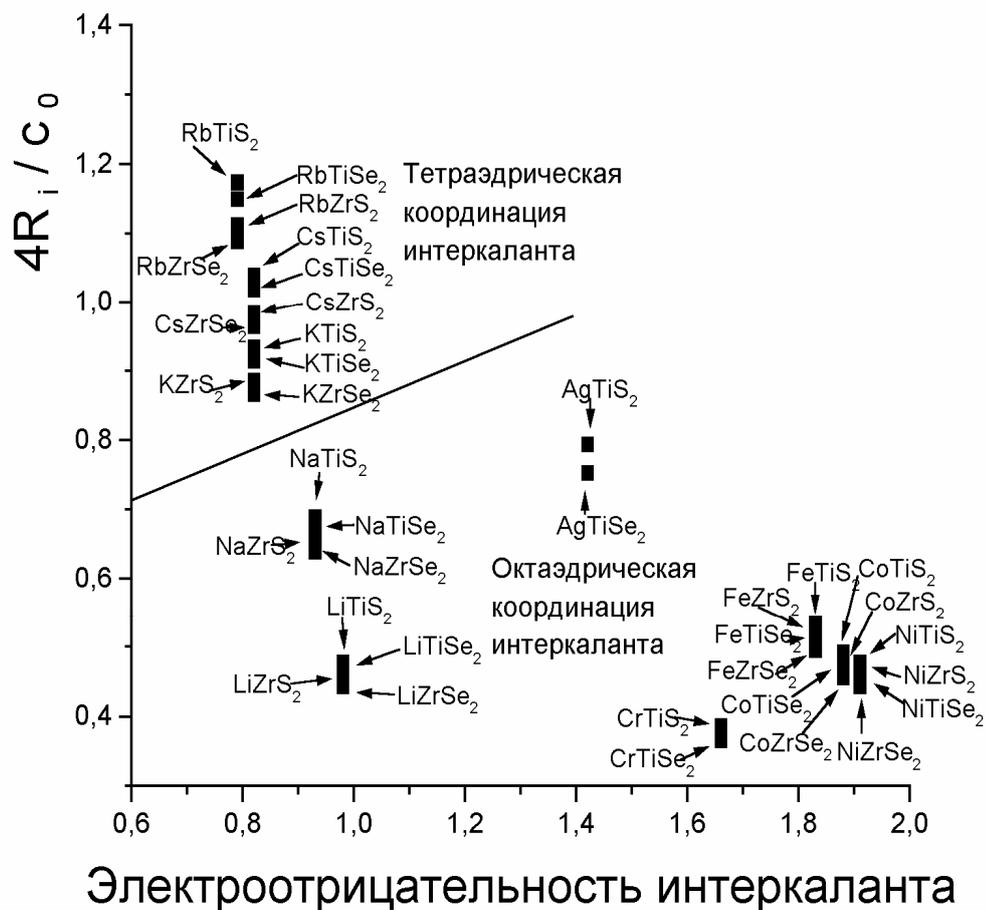


Рисунок 4.1.

Суммированные данные о предпочтительном наборе позиций, занимаемых различными металлами при их интеркаляции в СДПМ IVb группы. Данные о типе координации интеркаланта в интеркалатах с щелочными металлами взяты из [2.1], TiS_2 , интеркалированном переходными металлами – из [16.1], то же для $TiSe_2$ – из [43.1] (кроме Cr- $TiSe_2$, взятой из [44.1]), для Ag- TiS_2 – из [25.1], Ag- $TiSe_2$ – из [45.1], данные о соединениях на основе дихалькогенидов циркония – из работ [13.1, 56.1]. Параметр $4R_i/c_0$, отложенный по оси ординат, характеризует степень упругих искажений, вызываемых ионом интеркаланта при внедрении в данную решётку-матрицу и равен отношению размера внедряемого иона ($2R_i$ – диаметр иона интеркаланта) и $c_0/2$ – ширины вДВ щели. Видно, что тетра-координация устойчива только при малой электроотрицательности (сильной ионности) интеркаланта и большом ионном радиусе.

При интеркалировании известны случаи заполнения обоих типов позиций. Вопрос о том, какой тип позиций предпочтителен в том или ином случае считается открытым, поскольку неясны

причины, приводящие к преимущественному заполнению каждого из этих типов позиций. Эмпирически установлено, что чем больше ковалентность исходного материала и чем меньше ионный радиус интеркалируемого иона тем вероятнее заполнение интеркалантом окта-позиций [2.1]. В литературе причины такого положения дел до настоящего времени не обсуждены. Результаты, полученные в данной работе (см. дальше) позволяют понять эту закономерность с позиций конкуренции ионного (упругого) и ковалентного взаимодействий интеркалант – решётка. Действительно, поскольку внедрённый ион расположен между ближайшими вдоль оси c атомами титана, то d_z^2 – орбиталь будет направлена непосредственно на атом интеркаланта. При заполнении окта-позиции можно ожидать наиболее сильных проявлений ковалентности связи интеркалант-решётка. С другой стороны, в окта-позиции расстояние между внедрённым ионом и одноимённо заряженными атомами титана будет минимальным. Это приводит к сильному отталкиванию, проявляющемуся в форме упругих искажений, возникающих при интеркаляции. В случае, когда ковалентность мала, а радиус иона и, следовательно, величина упругих искажений велики, можно ожидать преимущественного заполнения тетра-позиций. Эта ситуация реализуется в интеркалатных материалах на основе дихалькогенидов переходных металлов IVb группы со щелочными металлами, начиная с Na [14.1, 15.1]. В противном случае следует ожидать заполнения окта-позиций. Этот случай типичен для материалов с переходными и благородными металлами в качестве интеркаланта. Результаты для различных материалов суммированы на рис. 4.1.

В пользу такой модели говорит то обстоятельство, что заполнение тетра-позиций наблюдаемое во многих материалах с щелочными металлами в качестве интеркаланта при малых концентрациях внедрённой примеси сменяется при достижении некоей критической концентрации заполнением окта-позиций. Так, например в системе Na-TiS₂ при концентрации интеркаланта выше $x = 0,5$ наблюдается переход всех ионов интеркаланта из тетра-позиций в окта [15.1, 16.1]. Очевидно, что увеличение ширины ВДВ щели при интеркаляции уменьшает вклад упругих искажений и позволяет реализовать ковалентные связи. Несомненно, особняком стоит в этом ряду Li, обладающий как малым ионным радиусом, так и слабой ковалентностью. Тем не менее, экспериментально установлено преимущественное заполнение окта-позиций в литиевых интеркалатах СДПМ [14.1, 17.1].

1.2.1.2. Неравномерное заполнение различных ВДВ-щелей (т.н. стадии интеркаляции)

Экспериментально установлено, что внедрение щелочных и благородных металлов в СДПМ, также как и во многие другие слоистые материалы, приводит к образованию длиннопериодических структур с неравным заполнением ВДВ-щелей. Это явление,

наблюдающееся, как правило, в виде чередования заполненных и незаполненных ВдВ-щелей, получило в литературе название «стадий интеркаляции».

Стадиям принято приписывать номер, равный числу слоёв решётки-матрицы приходящихся на одну заполненную интеркалантом щель. Так, если заполнена каждая вторая щель – это стадия два, если каждая третья – стадия три и т.п. Если заполненных щелей больше, чем незаполненных, то такие сверхструктуры носят название «дробных стадий» – например, если незаполненной остаётся одна из трёх щелей, то это стадия «1/3» и т.п. В случае, когда переход между стадиями при изменении внешних параметров является переходом первого рода, стадии называются простыми. В этом случае каждая стадия соответствует определённой концентрации интеркаланта. В случае же, когда такой переход является переходом второго рода, с плавным изменением концентрации интеркаланта, соответствующим неодинаковому, но ненулевому заполнению всех ВдВ щелей, такие стадии называют сложными. Следует отметить, что сложные и дробные стадии довольно часто возникают при численном моделировании, но до сих пор никогда не наблюдались экспериментально. Первым теоретическое описание явления стадий предложил С.А.Сафран (S.A.Safran) [18.1]. Он исходил из предположения о том, что внедрение первого атома в данную щель приводит к увеличению её ширины и, следовательно, облегчает проникновение туда же следующих атомов интеркаланта. При этом слои рассматривались как абсолютно жёсткие. Ограничение для заполнения этой щели связано с кулоновским ион-ионным отталкиванием интеркаланта, растущим с увеличением его внутрислоевой концентрации. Конкуренция этих взаимодействий с учётом энтропии в приближении решёточного газа, согласно Сафрану, и определяет фазовую диаграмму материалов со стадиями.

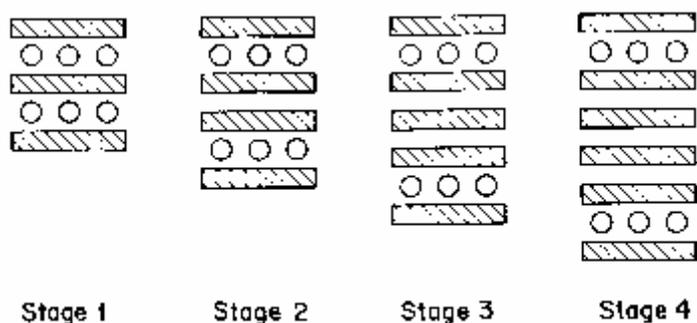


Рисунок 5.1

Схема образования простых стадий. Номер стадии равен числу слоёв решётки-матрицы, приходящихся на одну заполненную ВдВ щель.

Численное моделирование выявило некоторые любопытные особенности таких диаграмм. Прежде всего, это симметричность фазовой диаграммы относительно материала с концентрацией

интеркаланта 0,5 от максимально возможного. Другой любопытной чертой являлось наличие некой температуры, ниже которой переходы между стадиями являлись переходами первого рода, а выше – второго. Причиной наличия такой особенности являлась конкуренция между кинетической энергией иона и энергией его взаимодействия с решёткой – при больших температурах, когда кинетическая энергия велика по сравнению с энергией взаимодействия с решёткой, переходы между стадиями становятся непрерывными, а сами неоднородности заполнения щелей (стадии) постепенно уменьшаются до однородного состояния. Третьей важной чертой фазовой диаграммы систем со стадиями по Сафрану являлось наличие тройной точки в высокотемпературной части фазовой диаграммы, в которой находятся в равновесии наиболее устойчивая стадия «2» и стадии 1 и 1', отличающиеся равномерным заполнением всех щелей, но лежащих со стороны больших и меньших концентраций интеркаланта, соответственно. Стадию 1' можно рассматривать как неупорядоченную смесь всех остальных стадий – однородную макроскопически, но неоднородную микроскопически. Этот тип стадий получил название «неупорядоченных».

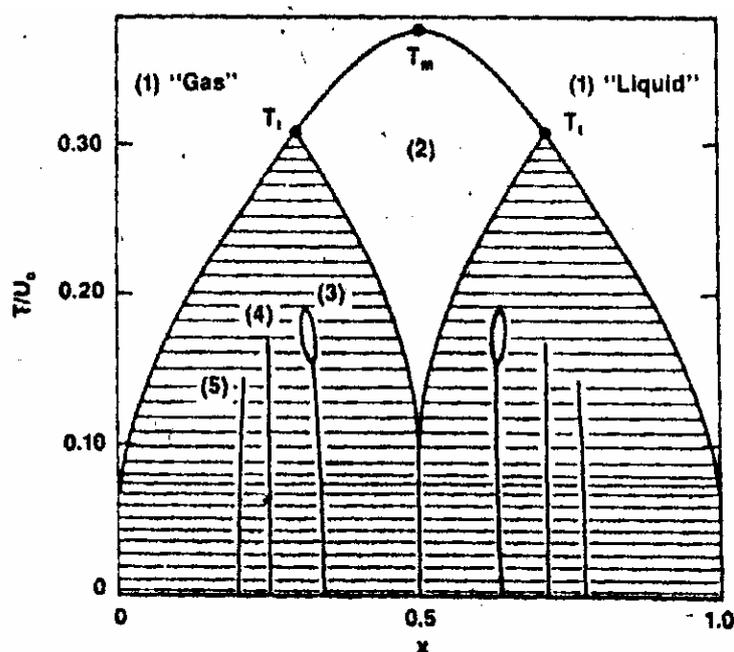


Рисунок 6.1

Фазовая диаграмма в координатах безразмерная концентрация (x), нормализованная температура (T/U_0), рассчитанная в модели Сафрана в работе [18.1]. Заштрихованы двухфазные области, цифрами указаны номера простых стадий, неупорядоченная стадия в области малых значений x обозначена как "Gas".

Рентгенографически наличие стадий фиксировалось во многих работах (см., например, обзоры [19.1, 20.1], однако, их появление всегда сопровождалось кратным увеличением величины

периода решётки в направлении нормали к плоскости щели (за исключением неупорядоченных стадий, которые можно рассматривать как твёрдый раствор одних стадий в других; в этом случае картина была та же, но корреляционная длина уменьшалась, приводя к невозможности рентгенографически зафиксировать увеличение параметра c_0). Это означает, что расстояния между заполненными щелями строго соблюдались и имел место дальний порядок. Между тем, это вовсе не следовало из модели Сафрана, предсказывавшей для каждой стадии только определённое число заполненных щелей, но никак не их расположение друг относительно друга. Для устранения этого противоречия были предложены два основных подхода. Первый, предложенный Сафраном и Хамманом [21.1], был основан на допущении электростатического отталкивания заполненных щелей. При этом предполагалось наличие экранировки со стороны решётки и других заполненных щелей. Экранирование определялось распределением электронов вблизи слоя интеркаланта и считалось неравномерным. Расчёт в приближении Томаса-Ферми приводил к спаданию плотности электронов вдоль нормали к плоскости слоя как $1/r^5$, то есть практически все электроны, внесённые в решётку с интеркалантом, должны были быть сосредоточены на ближайших к заполненной щели слоях решётки-матрицы.

Очевидно, что при таком подходе невозможно обеспечить дальний порядок, поскольку ближайшее окружение практически полностью экранирует заряд слоя интеркаланта. Это привело к необходимости выбора более реалистичных моделей экранирования, учитывающих дисперсию зон исходного материала в направлении c , зависимость от температуры, концентрации интеркаланта в слое (которая, в свою очередь также является функцией температуры) и пр. Всё это привело к чрезвычайной громоздкости модели, так что незначительные изменения исходных параметров позволяли получить самые разнообразные фазовые диаграммы, как правило, экспериментально ненаблюдаемые. Неустойчивость модели и, как следствие, невозможность осуществления критического эксперимента привели к тому, что она представляла (и, возможно, представляет и поныне) интерес только для рафинированных физиков-теоретиков. Подход, основанный на более корректном, чем в модели Сафрана учёте взаимодействия интеркалант-решётка, был предложен Даном, Даном и Хеерингом [22.1] (модель ДДХ). Согласно их модели, внедрение иона интеркаланта приводит не к раздвиганию бесконечно протяжённых слоёв решётки-матрицы, как абсолютно жёстких образований, но к образованию затухающего, по мере удаления от внедрённого иона, квазиупругого искажения – «квазиупругого диполя», по выражению самих авторов. Такие диполи отталкиваются между собой в направлении нормали к плоскости и притягиваются в пределах одной щели на больших расстояниях (при дальнейшем сближении внутрислоевое взаимодействие также становится отталкивательным). Силовые характеристики таких диполей определяются взаимными характеристиками интеркаланта (ионный радиус, эффективная сжимаемость) и решётки-матрицы (ширина щели, упругость

межслоевых связей). Межслоевые связи и упругие свойства внедряемого иона моделируются наличием пружин с равновесной длиной, равной межслоевому расстоянию (c_0) и жёсткостью K и модифицированных интеркалацией - с длиной c_L (равновесное межслоевое расстояние при максимальной концентрации интеркаланта) и жёсткостью k . Тогда справедливо условие равновесия:

$$NK(c(x) - c_0) = nk(c_L - c(x)), \quad (1.1)$$

где N - концентрация доступных для интеркалации кристаллографических позиций, а n - концентрация интеркаланта. Следовательно:

$$\frac{c(x) - c_0}{c_L - c_0} = \frac{x}{\alpha + x}, \text{ где } \alpha = \frac{K}{k} \quad (2.1)$$

тогда результирующая энергия в расчёте на атом будет:

$$\frac{E}{N} = J \frac{x}{\alpha + x}, \quad (3.1)$$

где

$$J = \frac{K}{2}(c_L - c_0)^2 \quad (4.1)$$

работа, затраченная на деформацию решётки при внедрении максимально возможной концентрации интеркаланта.

Увеличение концентрации интеркаланта приводит к росту ширины щели и, следовательно, понижению энергетических затрат для внедрения новых ионов в ту же щель. Фазовая диаграмма, рассчитанная в этой модели (см. Рис 8.1), отличается от той, что получается в модели Сафрана несимметричностью относительно концентрации интеркаланта 0,5 из-за увеличенной стабильности стадий со стороны малых концентраций интеркаланта. Кроме того, в этой модели отсутствует область, где переход между стадиями является переходом второго рода. В обзоре Сафрана [19.1] приводится ряд критических замечаний относительно модели ДДХ, сводящихся, в основном, к требованию учёта ангармонизма – изменения собственной жёсткости связи между слоями решётки-матрицы при увеличении межслоевого расстояния. Представляется, что эти замечания в высшей степени резонны и численные коэффициенты, получаемые при расчётах в рамках модели ДДХ действительно требуют осторожного обращения, однако, на вид фазовой диаграммы и, следовательно, основные выводы это не оказывает влияния.

В работе [23.1] исследовано влияние возникновения упорядоченных конфигураций интеркаланта в пределах заполненного слоя на устойчивость стадий. Природа упорядочений принималась различной – как результат ион-ионного отталкивания, как результат заполнения одного из сортов кристаллографических позиций ВдВ щели, но результат получался одинаков – на фазовой диаграмме вблизи составов, отвечающих образованию таких конфигураций

появлялись т.н. «карманы устойчивости» – локальное увеличение размера области стабильности данной стадии.

Экспериментальная проверка, позволяющая сделать выбор между этими моделями и, тем самым, понять природу взаимодействий, приводящих к образованию столь длиннопериодичных структур, как стадии, оказалась делом крайне непростым. В области умеренных температур, доступных экспериментально, практически все модели приводили к весьма близким результатам. Выход мог быть найден либо в исследованиях в той области температур, где различия между моделями существенны, либо в проведении исследований фазовой диаграммы в традиционной области, но с высокой точностью, позволяющей сделать выбор между моделями.

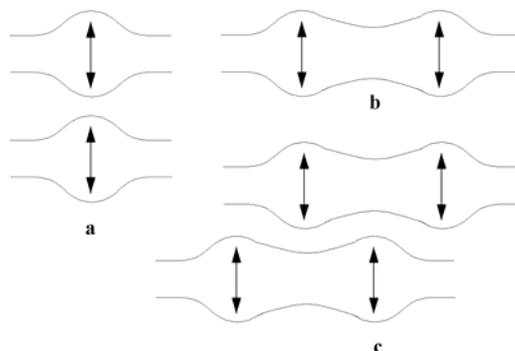


Рисунок 7.1

«Квазиупругие диполи» по Дану, Дану и Хеерингу [22.1]. При расположении показанном на Рис. (a) наблюдается их отталкивание, при расположении, показанном на Рис. (b) – эффективное притяжение. Результирующее упорядочение показано на Рис. (c) – эффективное притяжение между примесью в пределах слоя и отталкивание в направлении нормали к слою приводит к возможности упорядочения с кратным увеличением обеих параметров.

На практике были реализованы оба пути. И в обоих случаях исследования были выполнены на примере соединения Ag_xTiS_2 , отличающемся рекордно высокой термической стабильностью и столь же высокой подвижностью интеркаланта. Последнее позволяет проводить исследования фазовой диаграммы с высокой точностью в исключительно широком температурном интервале : 1600 – 77К.

Бардхан и др. [24.1] (Рис.10.1) рентгенографически исследовали фазовую диаграмму Ag_xTiS_2 в области температур до $1300^{\circ}C$. Они обнаружили наличие тройной точки, предсказываемой моделями как Сафрана (и электростатических её модификаций) так и ДДХ. Однако, положение границ однофазных областей существования стадий описывалось, безусловно, моделью ДДХ, демонстрируя асимметрию фазовой диаграммы с уклоном области устойчивости

стадий в сторону низких концентраций интеркаланта. Кроме того, не было обнаружено изменения характера межстадийного перехода от первого ко второму роду при температурах, близких к температуре тройной точки (920°C), что также является аргументом в пользу модели ДДХ.

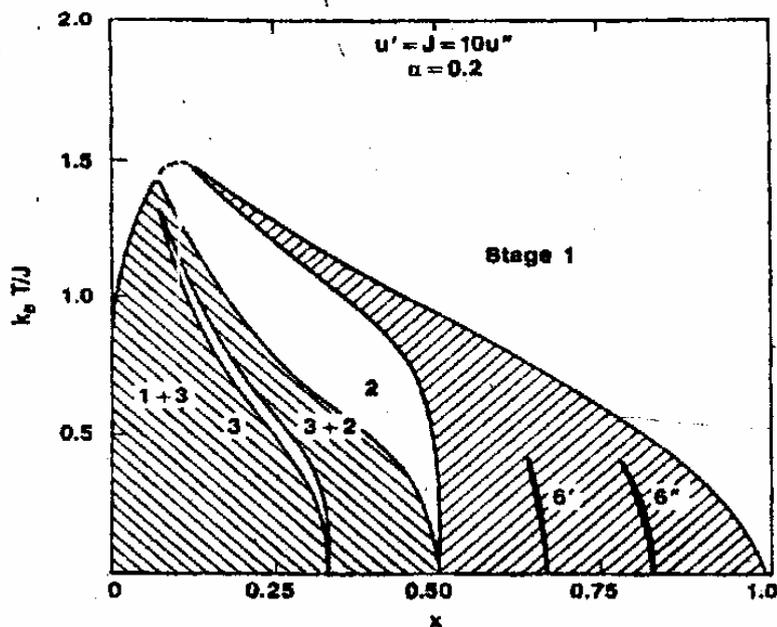


Рисунок 8.1

Обобщённая модель фазовой диаграммы системы со стадиями, рассчитанная по модели ДДХ [22.1]. Цифрами обозначены стадии. Цифры со штрихами относятся к дробным стадиям. Численные значения параметров, использованных при расчете, указаны в верхней части рисунка.

Состав, соответствующий тройной точке оказался близок к $\text{Ag}_{1/6}\text{TiS}_2$, что соответствует концентрации $1/3$ в пределах слоя стадии «2», стабильность которой и определяет положение тройной точки. Эта концентрация соответствует правильной сверхструктуре $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3}$, наблюдавшейся во всех стадиях этого материала [25.1-28.1], правда, при гораздо более низких температурах – температура распада этой сверхструктуры не превышает 300°C (стадия 1). Таким образом, оказались подтверждены и выводы моделей, предсказывающих повышенную устойчивость материалам с упорядочением интеркаланта. Точнее, оказалось, что устойчивость таких материалов выше даже в случае отсутствия хорошо сформированного упорядочения.

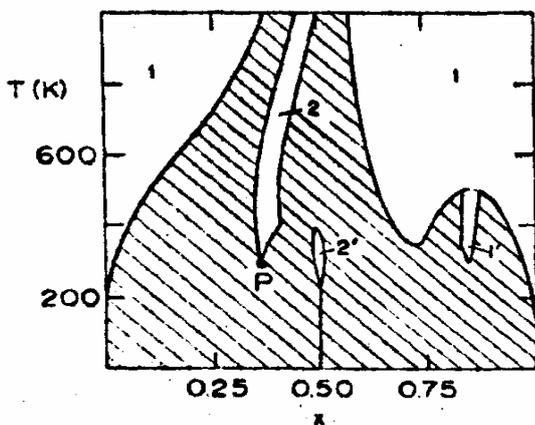


Рисунок 9.1.

Теоретическая фазовая диаграмма графита, интеркалированного литием из работы [23.1]. Учёт повышенной термодинамической устойчивости составов, отвечающих упорядоченному состоянию интеркаланта, приводит к образованию “карманов устойчивости” вблизи $x = 0,8$ (на рисунке обозначено 1'), $0,7$ и $0,33$ (на рисунке соответствует точке P)

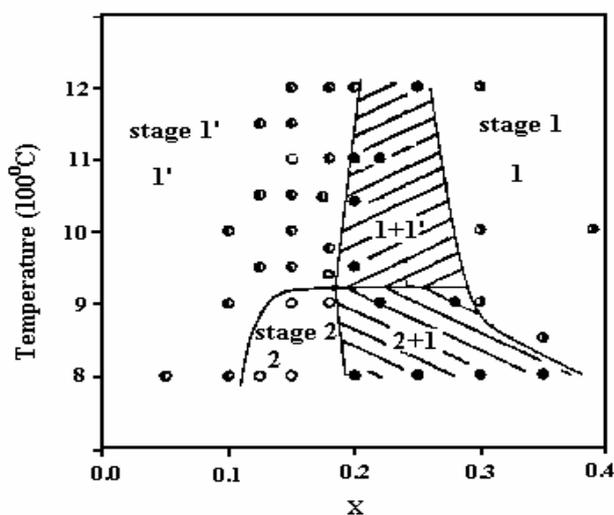


Рисунок 10.1.

Фазовая диаграмма Ag_xTiS_2 из работы [24.1], построенная методом высокотемпературной рентгенографии.

Второй путь, реализованный в настоящей работе, состоял в электрохимическом исследовании фазовой диаграммы систем $Ag-TiX_2$ $X = S, Se, Te$ с использованием твёрдого электролита AgI [29.1]. Следует отметить, что ранее также был выполнен ряд работ по внедрению серебра в TiS_2 электрохимическим методом [30.1–33.1], позволивший построить изотемпературные сечения квазибинарной фазовой диаграммы $Ag - TiS_2$. Эти работы позволили установить наличие простых стадий 1 и 2 и разупорядоченной стадии 1' при малой концентрации серебра и показали примерно одинаковые значения границ существования этих стадий (кроме [33.1], где явно сильно завышена предельная растворимость серебра и, следовательно, область существования стадии 1). Для решения же задачи о выборе модели взаимодействия, приводящего к образованию стадий, необходимо было прецизионное определение температурных зависимости границ их однофазных областей.

1.3. Экспериментальная часть

1.3.1. Фазовые диаграммы материалов со стадиями интеркаляции. Экспериментальный метод.

Для прецизионного исследования фазовых диаграмм материалов, в которых возможно образование стадий был избран метод ЭДС электрохимических ячеек. Этот метод сводится к определению ЭДС электрохимической ячейки



как функции температуры и концентрации интеркаланта. Как показал К.Вагнер [34.1-38.1], ЭДС этой ячейки может быть записана в следующем виде:

$$eE = -(\mu_{Ag} - \mu_0) = -(\Delta\mu_e + \Delta\mu_i) \quad (6.1)$$

где E – ЭДС электрохимической ячейки, e – заряд электрона, μ_{Ag} , μ_0 – химический потенциал атома серебра в объёмном металлическом серебре и в соединении; $\Delta\mu_e$ и $\Delta\mu_i$ – изменение химического потенциала электронов (уровня Ферми) и ионов, отсчитываемое от стандартного состояния в металлическом серебре. Тогда проводя измерения в изобарно-изотермических условиях, легко заключить, что однофазные области будут соответствовать наклонным участкам зависимости $E(x)$, а области смеси фаз – участкам «плато» (правило фаз Гиббса [39.1]). Определяя точки пересечения наклонных участков и областей «плато» на зависимости $E(x)$, полученной при разных температурах, можно построить фрагмент фазовой диаграммы на плоскости (T, x) .

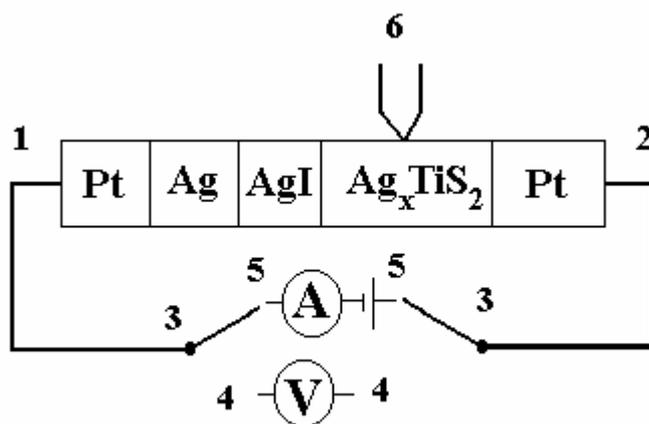


Рисунок 11.1.

Схема установки измерения удельной свободной энергии образования соединений методом ЭДС электрохимических ячеек.

Принципиальная схема измерительной части установки изображена на Рис.11.1. В исходном состоянии цепь является разомкнутой. Для этого переключатель 3 находится в положении 4. Если при этом отсутствуют потоки частиц, то выполняется равенство (6.1). Помещение переключателя 3 в позицию 5 позволяет пропускать через цепь ток. Поскольку носителями заряда в AgI являются ионы серебра, то пропускание импульса тока амплитудой I и длительностью t приводит к изменению содержания серебра в исследуемом образце на величину x , определяемую соотношением:

$$x = \frac{Itv_{Ag}}{Fn_x} \quad (7.1)$$

где v_{Ag} - молярная масса серебра, F – постоянная Фарадея, а n_x – количество молей неизменяемой части образца (в данном случае, TiS_2). В зависимости от полярности тока, можно получить как инжекцию, так и экстракцию серебра. После пропускания импульса тока распределение серебра в образце остаётся неравномерным – граница AgI/Ag_xTiS_2 оказывается обеднённой или обогащённой серебром, в зависимости от полярности импульса. Поскольку соотношение (6.1) справедливо только для равновесных условий, то после пропускания импульса требуется выдержать ячейку (5.1) до достижения гомогенного распределения серебра по всему объёму исследуемого образца. Индикатором достижения гомогенного распределения служит отсутствие временной зависимости потенциала ячейки, измеряемого вольтметром 4. Поскольку решение диффузионной задачи в условиях, показанных на Рис. 11.1 приводит к приблизительно экспоненциальной зависимости неравномерности состава от времени отжига [40.1], то при каждом измерении существует опасность неполного выравнивания состава образца. Существенная зависимость коэффициента диффузии от концентрации интеркаланта не позволяет получить априорный критерий достаточно долгих времён. Указанное затруднение можно обойти, используя для построения фазовой диаграммы не концентрационные, а температурные зависимости ЭДС ячейки (5.1). При этом концентрация интеркаланта для каждой такой зависимости будет постоянной. Условие полного выравнивания состава легко проверяется в этом случае по воспроизводимости зависимости, получаемой при нагревании и охлаждении.

Измерительная ячейка, показанная на Рис.11.1. находится в атмосфере азота, тщательно осушенного и очищенного от следов кислорода (остаточное давление газообразных примесей не более 10^{-15} торр) и помещается в печи, позволяющей проводить описанные измерения в диапазоне температур, определяемом температурным интервалом устойчивости твёрдого электролита и/или образца. Как правило, при использовании AgI это $145 - 320^{\circ}C$. Термопара 6 служит для контроля температуры. Точность поддержания температур составляла $\pm 1^{\circ}$.

Величину тока удобно измерять по падению потенциала на эталонном сопротивлении, в $1000 \pm 0,01$ Ом. Для измерений ЭДС ячейки и амплитуды тока использовался компенсационный потенциометр Р-363, обладающий бесконечным входным сопротивлением, что позволяет полностью исключить утечку тока при разомкнутых контактах. Ошибка в измерении ЭДС ячейки определялась, в основном, внешними наведёнными помехами и составляла ± 10 мкВ. Ток стабилизировался при помощи потенциостата (); ошибка измерения тока определялась колебаниями сопротивления образца (в основном, приконтактной его области) при изменении

состава и составляла ± 2 мкА. При типичной массе образцов 50 – 500 мг и средней точности определения длительности импульса ± 1 сек., это приводило к ошибке определения содержания серебра $\Delta x \sim \pm 0,0001$, что составляет 0,01 % ат. При общем изменении состава до 50 % ат. (в случае Ag_xTiS_2), относительная ошибка составляет $\sim 10^{-4}$.

Поскольку энергия переноса заряда одного электрона определяется формулой (6.1) то ЭДС ячейки 1 В соответствует энергии 1 эВ в расчёте на перенесённую частицу.

Как видно из приведённого описания, метод отличается рекордным энергетическим разрешением ~ 10 мкэВ и столь же рекордной точностью контроля содержания интеркалируемого компонента. Такие характеристики позволяют получить термодинамические характеристики материала с рекордной на текущий момент точностью. Столь высокая точность делает его незаменимым для использования поставленной задачи – построения фазовых диаграмм с точностью, позволяющей сделать выбор между близкими моделями стадий.

1.3.2. *Подготовка образцов.*

Традиционно интеркалирование производят как путём отжига исходного соединения, в нашем случае это TiX_2 в контакте с интеркалируемым металлом (диффузионный метод интеркаляции), так и электрохимически, с использованием схемы, показанной на Рис. 11.1. Последний метод требует наличия достаточно высокого коэффициента диффузии интеркалируемого металла в решётке-матрице чтобы достижение равномерного его распределения занимало разумные времена. Как показано для системы Ag_xTiS_2 [41.1], в этом материале коэффициент диффузии серебра в температурном интервале работы AgI составляет $10^{-6} - 10^{-5}$ см²/сек, то есть подвижность интеркаланта практически совпадает с подвижностью в суперионных проводниках. Это позволяет использовать в качестве исходного материала TiS_2 .

Исходный TiS_2 , также как и другие дихалькогениды – TiSe_2 и TiTe_2 , приготавливался спеканием элементов – S марки осч 11-4, чистотой не менее 99,9999 (Se осч 9-11, чистотой не хуже 99,999 или Te очищенный тройной вакуумной дистилляцией, чистотой не хуже 99,995) и Ti, очищенного йодидной перегонкой, чистотой не менее 99,99. Металлический титан механически измельчался до характерного размера гранулы $\sim 1 - 1,5$ мм. Предварительные исследования показали, что при такой степени измельчения реакция образования дихалькогенидов занимает около недели при температуре 950°C . Выбор температуры реакции был связан с тем обстоятельством, что при более низких температурах возможно образование высших халькогенидов – TiS_3 в случае сульфидов и TiTe_5 в случае теллуридов. Эти соединения крайне устойчивы и их формирование практически полностью останавливает реакцию образования дихалькогенидов. Выше же 950°C они становятся неустойчивы. Однако, повышение температуры

реакции спекания вызывает другую проблему: рост равновесного давления паров халькогена над поверхностью TiX_2 . Как показано в [10.1] приближение к стехиометрическому составу TiX_2 вызывает быстрый рост давления паров халькогена вплоть до 10000 атм. при $1000^{\circ}C$ в случае TiS_2 . Избыток титана приводит к быстрому понижению этого давления. Поэтому реально полученные образцы TiX_2 всегда оказываются загрязнёнными сверхстехиометрическим титаном. Контроль состава затруднён большой разностью в атомном весе составляющих элементов, приводящем к большой ошибке в случае использования рентгеноспектральных методов во всех их вариантах. Химический же анализ во-первых требует больших количеств материала, а во-вторых также не точен из-за склонности к нестехиометрии оксидов титана. Последнее связано с тем, что стандартный химический анализ основан на сжигании пробы и определении веса продуктов до и после этой процедуры.

В литературе [22.2] имеются данные для TiS_2 , основанные на одновременном измерении параметров решётки и концентрации носителей заряда. Последняя величина считается характеристикой уровня самолегирования материала. Однако, в той же работе показано, что внедрение одного атома титана приводит к внесению разного количества электронов, в зависимости от близости к стехиометрическому составу. Природа этого будет обсуждена подробнее в Главе 3. Следует отметить, что этот метод не применим к остальным дихалькогенидам титана, поскольку те обладают достаточно высокой концентрацией собственных носителей заряда, что затрудняет определение вклада от самолегирования. Таким образом, наиболее объективным методом контроля состава дихалькогенидов титана остаётся величина параметров решётки. Ясно, что данные, приводимые в литературе, также получены для образцов, чей состав определялся либо химическим/спектральным анализом либо по концентрации носителей заряда и также содержит недостатки этих методов. Однако, из всех, имеющихся в распоряжении прогрессивного человечества, сегодня этот метод наиболее точен и однозначен. Поэтому, контроль состава TiX_2 $X = S, Se, Te$ осуществлялся по величине параметров решётки.

При синтезе всегда закладывался избыток халькогена для создания повышенного давления его паров и снижения уровня самолегирования. Тем не менее, сравнение параметров, полученного материала с литературными данными показало наличие неустраняемого самолегирования на уровне 2 – 4 ат.%. Спекание проводили в вакуумированных до 10^{-5} торр кварцевых ампулах. Конечная прочность ампул, выдерживающих давление до 2-3 атм., определяла предельное давление паров халькогена и, следовательно, уровень самолегирования.

Как правило, после одной стадии спекания удавалось достичь однородного материала, не требующего дополнительной гомогенизации. Однако, для полной уверенности материал всё же растирали и просеивали через сито с квадратной ячейкой стороной 50 мкм. Просеянный материал

не содержал металлического титана, а поскольку при температуре спекания устойчивы только дихалькогениды, то можно было считать материал однородным. Проверка этого выполнялась с помощью рентгеноструктурного анализа. Использовались аппараты ДРОН-4, АДП, СТОЕ с различным излучением ($Co_{K\alpha}$, $Cu_{K\alpha}$, $Cr_{K\alpha}$, $Mo_{K\alpha}$). Такой спектральный состав излучения достигался либо с помощью селективных фильтров либо монохроматизацией с графитовым плоским монохроматором. Результаты для дихалькогенидов и их интеркалатных соединений приведены в соответствующих Таблицах.

В случае серебра, обладающего, как уже указывалось, высокой диффузионной подвижностью, внедрение выполнялось как электрохимически в исходный TiX_2 , так и диффузионно. В последнем случае требуемое количество серебра смешивалось с порошкообразным TiX_2 , прессовалось для достижения лучшего контакта и затем подвергалось отжигу в пирексовых ампулах, откачанных до 10^{-5} торр при температуре $500^{\circ}C$. Пониженная температура интеркаляции, по сравнению с температурой синтеза исходного материала, применялась для того чтобы исключить повторное испарение халькогена, а высокая подвижность серебра как раз позволяла это сделать. Кроме того, стекло пирекс более вакуум-плотно нежели кварц, что обеспечивает более надёжную гарантию сохранности состава образцов.

Следует отметить, что повышение температуры интеркалирования свыше $600^{\circ}C$ в случае внедрения серебра приводило к структурной перестройке материала. Материал, полученный при этих условиях, имел кубическую структуру шпинельного типа, схожую с той, что впервые была обнаружена при высокотемпературном синтезе Ag_xTiS_2 [32.1]. Эта фаза оказывалась неравновесной при температуре ниже $400^{\circ}C$ и медленно превращалась в обычный слоистый материал, изоструктурный исходному TiX_2 . Исследование её не входило в задачу настоящей работы. Поэтому условия интеркалирования были выбраны так, чтобы избежать её образования.

Интеркалированный серебром материал, полученный выдержкой при описанных условиях в течение недели не всегда оказывался полностью однороден. Поэтому, чтобы исключить возможность неоднородности, его подвергали повторному измельчению, прессованию и отжигу в тех же условиях в течение ещё одной недели. После этого материал всегда оказывался абсолютно однороден и использовался для дальнейших экспериментов.

Экспериментально использовался как материал, полученный обоими методами – и электрохимической инжекцией и диффузионным внедрением. При этом результаты, полученные для обоих типов образцов, совпадали в пределах экспериментальной точности.

1.3.4. Результаты и обсуждение.

1.3.4.1. Фазовые диаграммы материалов со стадиями интеркаляции.

Экспериментальные результаты для Ag_xTiS_2 .

Концентрационные и температурные зависимости ЭДС ячейки (5.1) для Ag_xTiS_2 приведены на Рис. 12.1 – 14.1, а полученные границы устойчивости однофазных областей в координатах $T - x$ на Рис. 15.1 – 16.1 [41.1].

Прецизионное определение положения границ однофазных областей, отвечающих различным стадиям, в температурном интервале $150 - 350^{\circ}C$ позволило сделать выводы, практически совпадающие с результатами Бардхана. Было установлено [29.1], что область гомогенности стадии «2» ассиметрична с уклоном в сторону низких концентраций серебра и сужается с нагревом. Границы области гомогенности стадии 2 аппроксимируются прямыми

$$T(K) = -22150x + 47615 \text{ (граница стадия 2/стадия 1')}$$

$$T(K) = -27782x + 6862 \text{ (граница стадия 2/стадия 1)}$$

Решение этой системы уравнений даёт точку пересечения границ – точку выклинивания стадии 2 при нагреве: $x = 0,178 \pm 0,016$, $T = 780 \pm 150^{\circ}C$. Поскольку предел стабильности этой стадии определяет положение тройной точки, то полученная точка является тройной и имеет координаты, близкие к полученным Бардханом: $x \approx 0,17$, $T = 920^{\circ}C$.

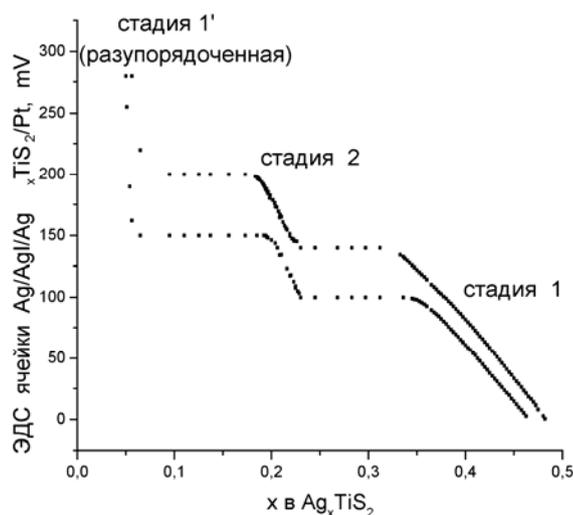


Рисунок 12.1.

Концентрационные зависимости ЭДС ячейки (5.1), полученные при $300^{\circ}C$ (верхняя кривая) и $200^{\circ}C$ (нижняя кривая) [29.1]. Наклонные участки соответствуют однофазным областям (подписаны рядом с соответствующим участком), участки «плато» – областям смеси фаз (фазовый переход 1-го рода).

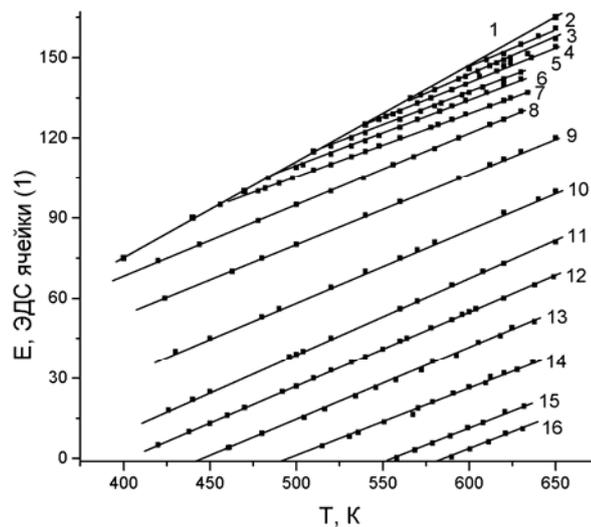


Рисунок 13.1.

Температурные зависимости ЭДС ячейки (5.1) для Ag_xTiS_2 стадии 1 [41.1]. Зависимость (1) соответствует области смеси фаз стадия 2/стадия 1, составы (x) для остальных зависимостей следующие: 2 - 0,333; 3 - 0,335; 4 - 0,337; 5 - 0,340; 6 - 0,355; 7 - 0,366; 8 - 0,369; 9 - 0,385; 10 - 0,400; 11 - 0,418; 12 - 0,442; 13 - 0,458; 14 - 0,470; 15 - 0,481; 16 - 0,522. Точки пересечения зависимости (1) с остальными (не обязательно в температурном интервале работы электролита, близость зависимостей к прямым линиям позволяет экстраполировать их на область более высоких и более низких температур) дают границу однофазной области стадии 1 со стороны стадии 2, а условие $E = 0$ определяет положение границы равновесия с металлическим серебром.

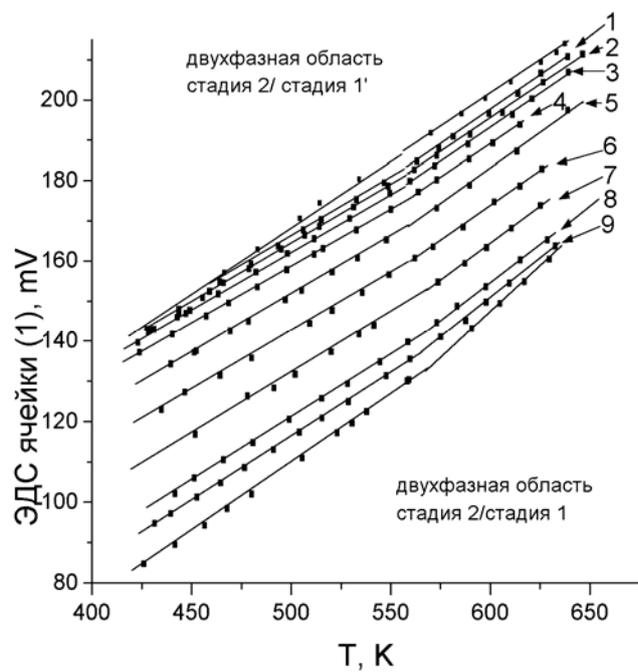


Рисунок 14.1

Температурные зависимости ЭДС ячейки (5) для Ag_xTiS_2 стадии 2 [41.1]. Излом на зависимостях $E(T)$ связан с переходом порядок-беспорядок в подрешётке серебра. Верхняя и нижняя зависимости соответствуют двухфазным областям. Остальные зависимости получены для следующих концентраций (x): 1 - 0,194; 2 - 0,195; 3 - 0,198; 4 - 0,204; 5 - 0,2085; 6 - 0,218; 7 - 0,2255; 8 - 0,223; 9 - 0,228.

На границе однофазности стадии 1 была обнаружена область повышенной устойчивости, соответствующая составу $Ag_{0,33}TiS_2 = Ag_{1/3}TiS_2$ [29.1]. Причём температура распада хорошо сформированного упорядочения серебра [42.1] оказалась намного ниже температуры наблюдения «кармана стабильности», ему соответствующего.

Принципиально новую информацию удалось получить, исследуя наиболее низкотемпературную часть фазовой диаграммы. Было установлено, что понижение температуры приводит к перитектическому распаду стадий, богатых интеркалантом [29.1]. Это обстоятельство, ограничивая область растворимости интеркаланта и, следовательно, существования стадий, объясняет факт отсутствия экспериментальных наблюдений дробных стадий, лежащих как раз в области составов, богатых интеркалантом и пониженных температур.

Поскольку существование этих стадий предсказывалось всеми моделями, то и отсутствие соответствующих экспериментальных наблюдений ставило под сомнение их (моделей) правильность. Следует отметить, что подобный распад стадий при охлаждении не был получен теоретически ни в одной из моделей. Причиной тому является пренебрежение концентрационной зависимостью электронного вклада в химический потенциал интеркаланта. Поскольку реакция интеркалирования протекает благодаря переносу электрона с внедряемого атома в зону проводимости решётки-матрицы (или зону

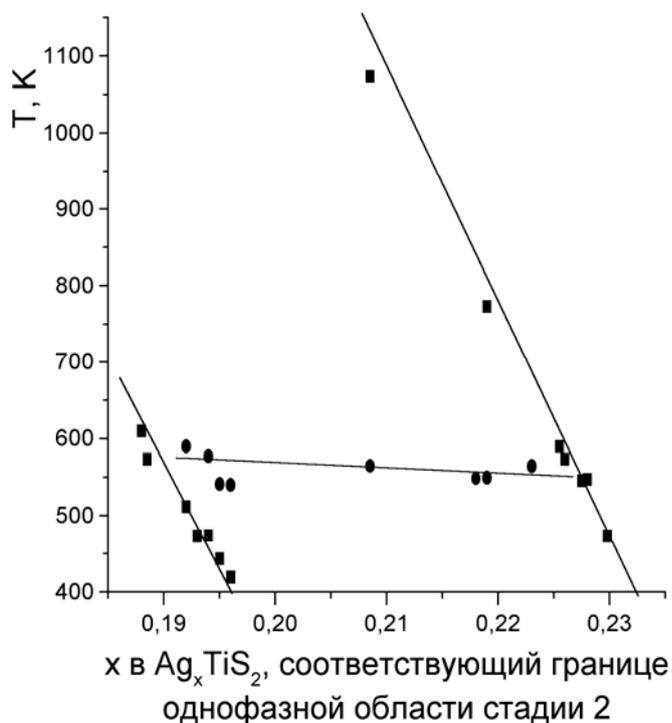


Рисунок 15.1.

Область гомогенности
стадии 2 на плоскости
(Т,х).

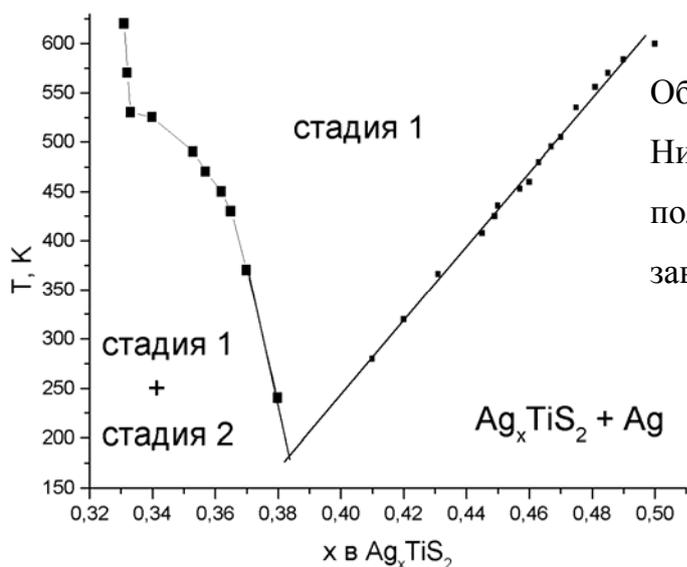


Рисунок 16.1

Область гомогенности Ag_xTiS_2 стадии 1.
Низкотемпературная тройная точка
получена экстраполяцией температурных
зависимостей границ однофазной области.

гибридных состояний с примесью состояний интеркаланта), а возникающее при этом искажение решётки является конкурирующим взаимодействием, то очевидно, что условие равновесия с металлическим серебром может быть записано в виде:

$$E_e = -(\Delta\mu_e + \Delta\mu_i) = 0; \quad \Delta\mu_e = -\Delta\mu_i \quad (8.1)$$

Таким образом, в области концентраций интеркаланта и температур, где $\Delta\mu_i > \Delta\mu_e$, интеркаляция невозможна. Очевидно, что энергия деформации решётки в области низких температур является температурно зависящей величиной и увеличивается с охлаждением из-за растущей при температуре ниже температуры Дебая жёсткости решётки. Следовательно, при достаточно сильном охлаждении следует ожидать снижения растворимости. То обстоятельство, что уменьшение растворимости происходит скачкообразно, указывает на существование хорошо определённой величины когезионной энергии связи между слоями решётки-матрицы. Поскольку все теории стадий не учитывают температурной зависимости жёсткости решётки, то они и не могут предсказать такой эффект. Следует отметить, что к снижению растворимости с охлаждением приводит также учёт энтропийного вклада в свободную энергию ионов: $\Delta\mu_i = \Delta H_i - T\Delta S_i$, где ΔH_i и ΔS_i , - энтальпия и энтропия, отнесённые к одному иону; очевидно, что с уменьшением температуры $\Delta\mu_i$ увеличивается; (электронным вкладом можно пренебрегать, если только уровень Ферми не находится в области узкой зоны или особенности Ван Хова, о чём пойдёт речь в Главе 4).

Явление стадий наблюдается только в том случае, когда искажение решётки-матрицы вследствие интеркаляции связано с увеличением ширины ВдВ щели. В целом ряде интеркалатных материалов на основе диселенида и дителлурида титана и циркония, синтезированных и изученных как в работах Нантской школы, так и нами, искажения,

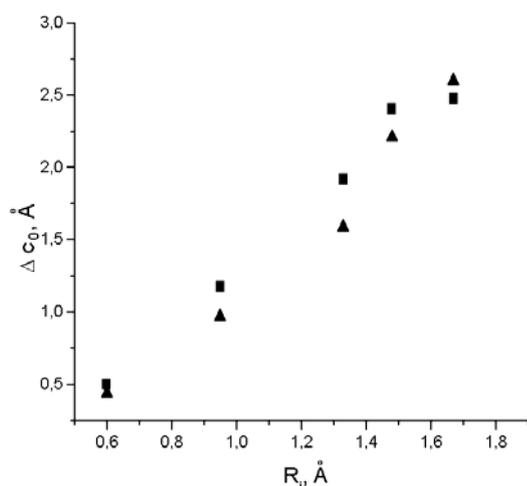
возникающие при интеркаляции, достаточно велики, однако имеют характер сближения слоёв решётки-матрицы и стадийность в таких материалах отсутствует [42.1, 43.1], подробнее см. Главы 3 и 4. Как будет показано далее, этот факт можно объяснить тем, что основным взаимодействием в такого рода материалах является ковалентная связь интеркалант-решётка. Электроны, внесённые с интеркалантом в этом случае, локализованы вблизи него. Очевидно, что это обстоятельство также является аргументом против электростатических моделей стадийности: наличие заряда у слоя интеркаланта не приводит к возникновению стадийности.

Анализ формулы (8.1.) показывает, что чем жёстче решётка, чем выше её температура Дебая, тем менее устойчивы будут стадии в низкотемпературном пределе, и тем выше температура, при которой они будут перитектически распадаться с охлаждением. И, напротив, в высокотемпературном пределе увеличение жёсткости решётки-матрицы приводит к стабилизации стадий.

1.3.4.2. Влияние величины искажения решётки при интеркаляции на устойчивость стадий интеркаляции.

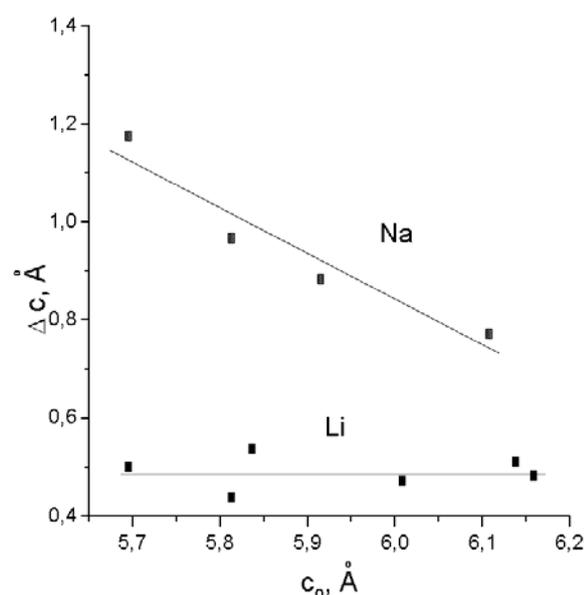
Из модели ДДХ следует, что наличие и устойчивость стадий определяются величиной энергии упругого искажения решётки-матрицы вследствие внедрения примеси. Очевидно, что эта величина будет задаваться хорошо определяемыми справочными параметрами – ионным радиусом примеси, шириной щели и упругостью решётки-матрицы и внедряемого иона. Анализ литературных данных, полученных для интеркалатов СДПМ со щелочными металлами, показывает (см. Рис. 17.1 и Рис. 18.1), что величина относительного изменения ширины щели при интеркаляции прямо пропорциональна радиусу внедряемого иона и обратно пропорциональна исходной её ширине. Отсюда следует существование критической ширины щели, при которой интеркаляция не должна приводить к появлению стадий (так же как и существование критического ионного радиуса интеркаланта). Действительно, например, литий, внедряясь во все исследованные на сегодня СДПМ, нигде не приводит к стадийности. Очевидно, что это вызвано малостью его ионного радиуса и, следовательно, малостью искажений решётки-матрицы. С другой стороны, увеличение ширины ВдВ щели при использовании одного и того же интеркаланта, должно точно также приводить к ослаблению тенденции к стадийности при увеличении исходной ширины ВдВ щели. Это умозаключение было проверено в настоящей работе на примере гомологического ряда соединений TiS_2 , $TiSe_2$, $TiTe_2$, интеркалированных серебром. Ширина щелей этих материалов составляет 2,847; 3,004 и 3,234 Å, соответственно [2.1]. Интеркалирование серебра в $TiSe_2$ и $TiTe_2$ выполнено впервые.

Рисунок 17.1.



Зависимость увеличения ширины ВдВ щели от радиуса интеркалированного иона щелочного металла. Квадратики – TiS₂, треугольники – ZrS₂. Видно, что зависимость линейная и практически одинакова для различных материалов.

Рисунок 18.1.



Зависимость увеличения параметра c_0 TX₂-материалов от исходной ширины ВдВ щели при интеркаляции щелочными металлами – Li и Na. Видно, что в случае Na увеличение тем меньше, чем больше исходный параметр c_0 и, следовательно, шире ВдВ щель. В случае Li такая зависимость отсутствует из-за малости его ионного радиуса.

Электрохимический метод интеркалирования, хорошо зарекомендовавший себя для системы Ag_xTiS₂ в случае Ag_xTiSe₂ и Ag_xTiTe₂ оказался неудобен из-за низкого коэффициента диффузии серебра в области малых его концентраций. Это обстоятельство приводит к неприемлемо большим временам достижения равновесного распределения интеркаланта после электрохимической инъекции серебра. Кроме того, потенциал ячейки (5.1) в этих случаях оказывается близок к потенциалу разложения твёрдого электролита, что вызывает опасение за возможность появления в нём электронной составляющей проводимости. Поэтому при исследовании фазовых диаграмм этих систем использовались образцы, полученные диффузионным внедрением серебра до концентрации, близкой к предельно возможной.

Если Ag_xTiS₂ является классическим образцом материала со стадиями, демонстрируя увеличение параметра c_0 при интеркаляции (см. Табл. 2.1), то наименее богатая серебром и

единственная устойчивая при комнатной температуре фаза в системе $\text{Ag}_x\text{TiSe}_2 - \text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ [45.1] не показывает различий в заполнении ВдВ щелей.

Рентгенограмма $\text{Ag}_{0,25}\text{TiSe}_2$ индицируется в пространственной группе $P\bar{3}m1$, такой же как и для исходного TiSe_2 . Параметры решётки этой фазы в пределах точности эксперимента совпадают с параметрами исходного материала (см. Таблицу 3.1). Отсутствие кратного увеличения параметра c_0 указывает на нестадийную природу этой фазы.

Таблица 2.1. Постоянные решётки Ag_xTiS_2 , при комнатной температуре как функция концентрации серебра без учёта кратного увеличения c_0 из-за эффекта стадийности (c_0) вместе с экспериментально наблюдаемой величиной (c_s).

X	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$c_s, \text{Å}$
0	3,405	5,708	5,708
0,05	3,405	5,720	5,720
0,10	3,412	5,92	5,92
0,20	3,416	6,07	12,14
0,23	3,417	6,075	12,15
0,25	3,417	6,08	12,16
0,35	3,434	6,401	6,43
0,36	3,435	6,4104	6,44
0,38	3,435	6,4185	6,45
0,40	3,436	6,4212	6,46
0,42	3,437	6,4312	6,47

Эти результаты хорошо согласуются между собой и с моделью ДДХ: нет упругих искажений решётки – нет и стадий. Электронные свойства этой фазы [46.1], описанные в Гл.3, недвусмысленно указывают на локализацию электронов, внесённых с серебром и, следовательно, на доминирующий ковалентный характер связи интеркалант-решётка в этом материале. При дальнейшем увеличении концентрации серебра, см. Рис.19.1, наблюдаются ещё две однофазные области, электронные свойства которых (см. Гл. 3) указывают на, в основном, ионный характер связи. Соотношение концентрации серебра, необходимое для их появления в точности отличается в 2 раза, если отсчитывать от стехиометрического материала AgTi_4Se_8 . Это позволило в работе

[45.1] предположить, что указанные фазы являются стадиями интеркаляции AgTi_4Se_8 . Непосредственная проверка этого предположения не представляется возможной, поскольку температура распада этих фаз при охлаждении составляет 240°C и 160°C . Сохранить их закалкой не удаётся, по видимому, из-за высокого коэффициента диффузии серебра, близкого к тому, что наблюдается в суперионных проводниках.

Переход от ковалентной фазы к стадиям может быть обеспечен изменением характера связи интеркаланта и решётки с ковалентного на ионный. Это изменение удалось связать с заполнением зоны гибридных состояний при увеличении концентрации серебра (и, следовательно, электронов) и выходом уровня Ферми в область свободных зонных состояний [46.1]. Таким образом, для системы AgTi_4Se_8 существование стадий вероятно, хотя и налицо явное ослабление тенденции к стадийности по сравнению с Ag_xTiS_2 .

Кривая электрохимического титрования Ag_xTiTe_2 приведена на Рис. 20.1. Результаты индирования рентгенограмм образцов Ag_xTiTe_2 , с содержанием серебра, отвечающим однофазным участкам кривой Рис. 20.1, приведены в Таблице 4.1. Поскольку рентгеноструктурный анализ [47.1] не выявляет разницы заполнения щелей ни при каких температурах и ни в какой из доступных областей концентраций серебра, то можно с уверенностью заявить, что в этой системе при интеркаляции стадии не образуются. В то же время, имеются ясные доказательства доминирования ковалентной составляющей связи серебро - решётка: проводимость Ag_xTiTe_2 ниже, чем в исходном материале, слои РМ сближаются с ростом x , а концентрационное поведение термодинамических функций не может быть описано в рамках предположения об ионности связи серебро – РМ [47.1, 48.1].

Таблица 3.1. Постоянные решётки Ag_xTiSe_2 , при комнатной температуре как функция концентрации серебра в единственной устойчивой при комнатной температуре фазе $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ [24.1].

X	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$
0	3,5419	6,0095
0,250	3,5352	6,0041
0,252	3,5397	6,0098
0,260	3,5387	6,0091
0,267	3,5373	6,0087

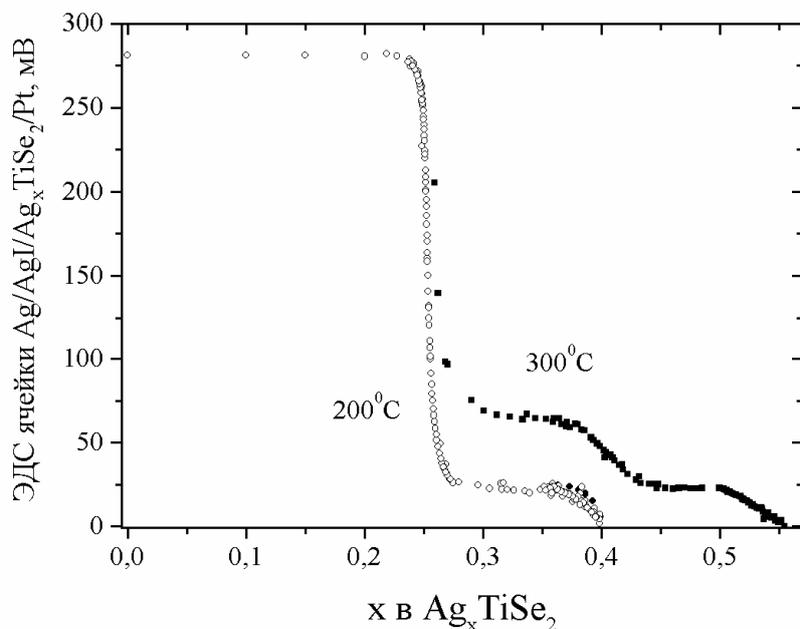


Рисунок 19.1.

Концентрационные зависимости ЭДС ячейки (5) для Ag_xTiSe_2 при температурах 200 и 300⁰С [45.1]. Видно, что повышение температуры на 100⁰ приводит к резкому увеличению растворимости серебра и появлению ещё одной однофазной области. При малых x концентрационная зависимость ЭДС получена быть не может из-за снижения устойчивости электролита при высокой температуре.

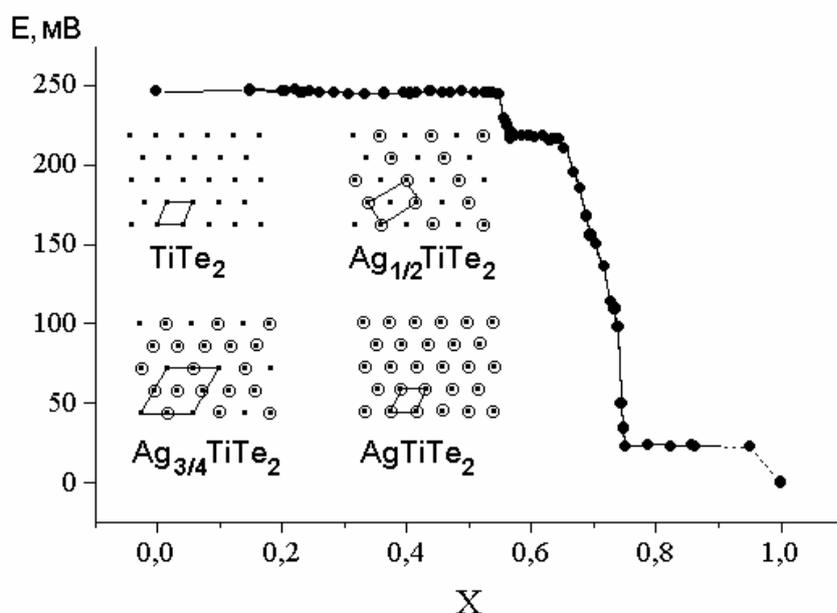


Рисунок 20.1.

Концентрационная зависимость ЭДС ячейки (5.1) для Ag_xTiTe_2 при температуре 200⁰С [47.1]. Ниже кривой показаны схемы упорядочения серебра в базисной плоскости, реализующиеся в наблюдаемых фазах и их элементарные ячейки.

Таким образом, налицо ослабление тенденции к образованию стадий при увеличении ширины ВдВ щели. Одновременно связь интеркаланта с решёткой становится всё более ковалентной. Возникает вопрос: является ли увеличение ширины щели причиной увеличения ковалентной составляющей связи из-за ослабления чисто ионного эффекта упругого искажения решётки, приводящей к исчезновению стадий, или это связано с утяжелением халькогена и, следовательно, ростом поляризуемости? Ответ на этот вопрос был получен путём изучения влияния внешнего гидростатического давления на степень локализации электронов проводимости (ковалентность) в модельном соединении $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ [51.1]. Очевидно, что сближение слоёв под действием внешнего давления должно приводить к увеличению упругого искажения решётки интеркалантом, не меняя её поляризуемости.

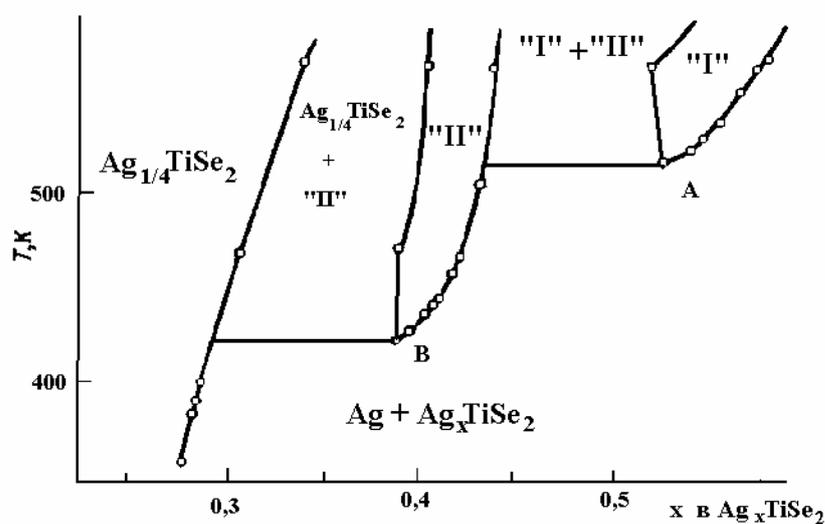


Рисунок 21.1.

Фрагмент фазовой диаграммы Ag_xTiSe_2 , [45.1] полученный электрохимическим методом. Точки А и В – тройные точки перитектического распада фаз “I” и “II”, предположительно 1-й и 2-й стадий интеркаляции на основе стехиометрического соединения $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2 = \text{AgTi}_4\text{Se}_8$. Граница AgTi_4Se_8 /смесь фаз $\text{AgTi}_4\text{Se}_8 + \text{TiSe}_2$ не исследована из-за слишком высокой ЭДС ячейки (5.1), приводящей к электролизу электролита.

Таблица 4.1. Границы однофазных областей при температуре 200⁰С и структурные данные для Ag_xTiTe₂.

X	Δx	Простран- ственная группа	Сингония, Сверхструктура	a ₀ , Å	c ₀ , Å	b ₀ , Å
Ti _{1+x} Te ₂ [49.1]	0 – 0,33	$P\bar{3}m1$	Гексагональная $a_0 \times a_0 \times c_0$			
TiTe ₂ [50.1]			$2a_0 \times 2a_0 \times c_0$	3,755	6,460	
TiTe ₂ [49.1]				3,786	6,491	
Ti _{1,33} Te ₂ [49.1]				3,884	6,348	
TiTe ₂				3,768	6,460	
Ag _{1/2} TiTe ₂	0,55- 0,57	P2/m	Моноклинная (β≈90°) $a_0 \times a_0 \sqrt{3} \times c_0$			
Ag _{0,55} TiTe ₂				3,765	6,446	6,576
Ag _{0,57} TiTe ₂				3,765	6,405	6,576
Ag _{3/4} TiTe ₂	0,63 0,75	$P\bar{3}m1$	Гексагональная $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$			
Ag _{0,65} TiTe ₂				7,604	6,408	
Ag _{0,75} TiTe ₂				7,596	6,402	
AgTiTe ₂	0,95 – 1,	$P\bar{3}m1$	Гексагональная $a_0 \times a_0 \times c_0$			
Ag _{0,95} TiTe ₂				3,808	6,399	

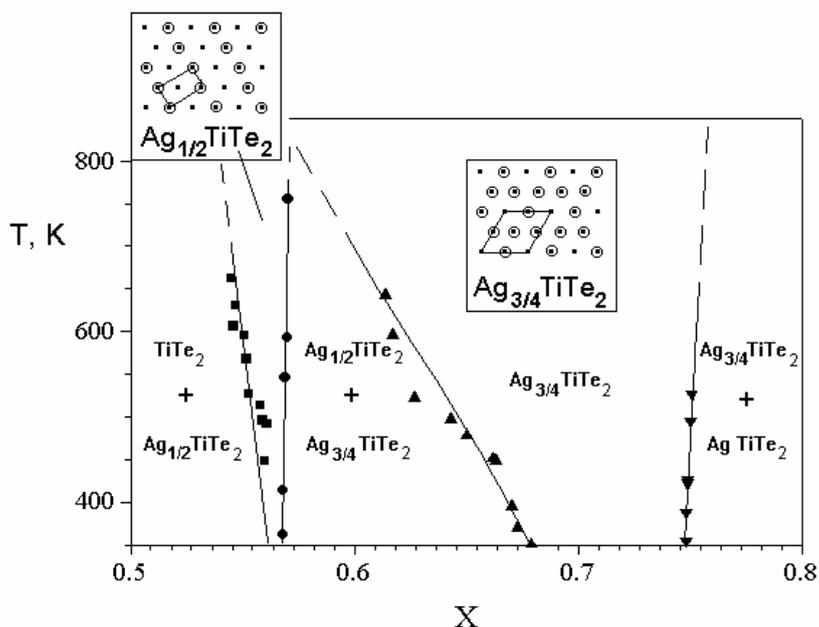


Рисунок 22.1.

Фрагмент фазовой диаграммы [47.1], полученный электрохимически при температуре выше 150°C , включая данные, полученные экстраполяцией температурных зависимостей ЭДС ячейки (5.1) и межфазовых границ. На вставках показано упорядочение серебра в пределах ВдВ щелей. Переход между фазами $\text{Ag}_{1/2}\text{TiTe}_2$ и $\text{Ag}_{3/4}\text{TiTe}_2$ является переходом первого рода в пределах исследованного температурного интервала, однако выше $\sim 500^{\circ}\text{C}$ можно ожидать смены его типа на 2-й род.

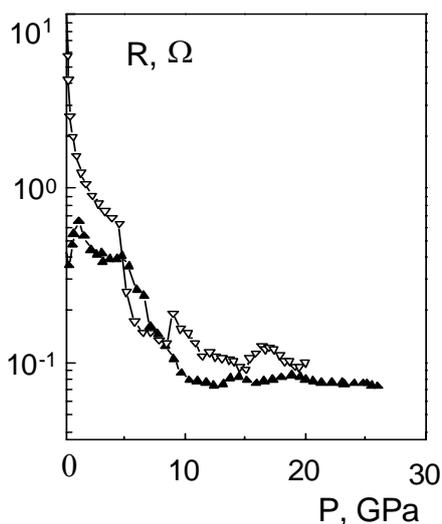


Рисунок 23.1.

Барическая зависимость электросопротивления $\text{Fe}_{0.2}\text{TiSe}_2$, полученная на двух разных измерительных ячейках при комнатной температуре [51.1]. Наблюдающееся при давлении $\cong 5$ ГПа скачкообразное уменьшение сопротивления можно интерпретировать как результат диссоциации ковалентных связей интеркалант-решётка.

Степень локализации фиксировали по величине проводимости. Полученная барическая зависимость показана на Рис. 23.1. Наблюдаемое скачкообразное увеличение проводимости при давлении 5 ГПа позволяет заключить, что при этом давлении происходит разрыв ковалентных

связей, по-видимому, из-за усиления упругого взаимодействия, вызванного сближением слоёв решётки, и электроны становятся свободными. Следовательно, сближение слоёв решётки в интеркалатном материале приводит к увеличению ионной составляющей связи, которая и является причиной существования явления стадий интеркаляции.

1.2.1.3. Плоское упорядочение внедрённых атомов в пределах одной ВдВ-щели

Плоское упорядочение интеркалированных атомов наблюдалось во многих системах с щелочными, благородными и переходными металлами. Для случая заполнения интеркалантом октаэдрических позиций ВдВ - щели возможны два принципиально различных мотива упорядочения, плоскостных (i) и цепочечных (ii): (i) $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3}$ и $2a_0 \times 2a_0$ и (ii) $a_0 \times na_0$, n – целое число. Эти типы упорядочения показаны на Рис. 24.1. Из топологических соображений очевидно, что мотив $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3}$ является единственным в своём роде - действительно, такое заполнение соответствует занятию $1/3$ октаэдрических позиций; увеличение этой доли до $2/3$ эквивалентно упорядочению вакансий в точности в том же мотиве. Иначе обстоит дело с $2a_0 \times 2a_0$: эта сверхструктура соответствует заполнению $1/4$ октаэдрических позиций. Удвоение заполнения до $1/2$ при сохранении мотива приводит к смене пространственной группы с $P\bar{3}m1$ (тригональная сингония) на $C2/m$ (орторомбическая сингония). Последующее увеличение заполнения до $3/4$ опять может быть описано в рамках исходного, но с упорядочением вакансий. Цепочечный вариант $a_0 \times na_0$ может быть представлен как формирование цепочек заполненных позиций, разделённых цепочками незаполненных. Число n характеризует количество цепочек незаполненных позиций между цепочками, состоящими из позиций заполненных. Экспериментально обнаружены сверхструктуры с $n=1, 2$ и 3 [52.1 – 54.1]. В случае, когда $n=1$, степень заполнения гексагональной плоскости равна $1/2$ и полученная сверхструктура совпадает с той, что получается при упорядочении $2a_0 \times 2a_0$.

Следует отметить, что упорядочения типа $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3}$ характерны для материалов с предельно ионным типом связи интеркалант - решётка. В случае же доминирования ковалентного вклада этот тип упорядочения не встречается. В этом случае характерен тип (ii). Представляется, что рост ковалентности приводит к сближению слоёв решётки и, следовательно, эффективному отталкиванию в подрешётке упругих диполей, связанных с ионами интеркаланта. Этим можно объяснить увеличение характерного межатомного расстояния в случае доминирования ковалентной составляющей связи. Совпадение сверхструктур при половинном заполнении плоскости в случаях $2a_0 \times 2a_0$ и $a_0 \times na_0$ делает задачу определения типа упорядочения не всегда

простой. Так, например, если в случае интеркалатных соединений с переходными металлами изменение концентрации интеркаланта приводит к изменению n , при сохранении цепочечного типа упорядочения, то в случае системы Ag_xTiTe_2 [47.1] при $x = 1/2$ реализуется сверхструктура $a_0 \times 2a_0$, которая может быть получена как в плоскостном типе упорядочения, так и в цепочечном. Выбор между типами упорядочения может быть сделан на основе анализа его изменения при изменении концентрации интеркаланта. В случае Ag_xTiTe_2 увеличение содержания серебра сверх $x = 1/2$ приводит к возникновению сверхструктуры $2a_0 \times 2a_0$, соответствующей $x = 3/4$. По видимому, наличие упорядочения $2a_0 \times 2a_0$ вместо $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3}$ свидетельствует о росте ковалентности, недостаточном, однако, для формирования полноценной цепочечной сверхструктуры.

Любопытно, что в случае интеркалатных соединений с переходными металлами наблюдается набор упорядочений семейства (ii) с $n = 1 - 3$, но не наблюдается наличия двухфазных областей между ними, т.е. областей концентрации интеркаланта, в которой бы сосуществовали бы две сверхструктуры. Это указывает на то обстоятельство, что переход между различными упорядочениями является переходом второго рода. Такая ситуация может возникнуть в том случае, если число n сохраняется только в среднем по кристаллу, допуская значительные локальные флуктуации.

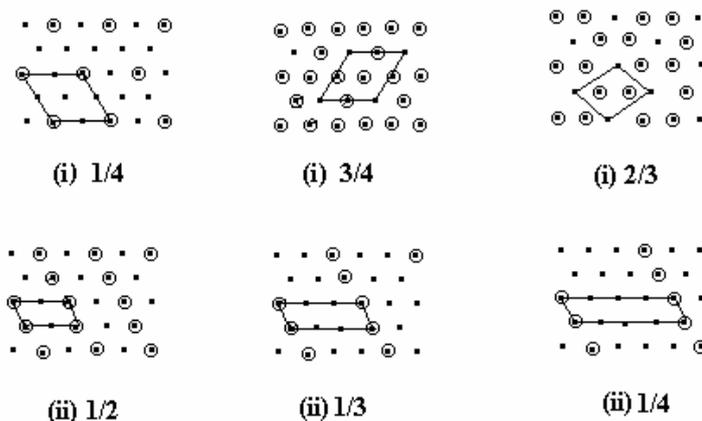


Рисунок 24.1.

Возможные плоскостные упорядочения интеркалированных атомов. Исходная сетка (0) – сетка октаэдрических позиций (сетка тетраэдрических позиций выглядит точно также, отличаясь только вдвое меньшим расстоянием между позициями).

С другой стороны, для образцов, закалённых от достаточно высоких температур наблюдались и плоскостные упорядочения семейства $2a_0 \times 2a_0$ [43.1, 53.1]. Вероятно, это может быть связано с тем, что нагрев приводит к распаду ковалентных связей, а закалка фиксирует такое состояние. Следовательно, переход между фазами с плоскостным и цепочечным типами упорядочения является фазовым переходом I-го рода. Можно предположить, что в случае переходов между сверхструктурами, не связанными с изменением степени ковалентности эти переходы могут оказаться II-го рода. Аргументы в пользу этого предположения будут приведены в Главе 4.

В случае интеркаляции магнитными атомами возможно установление не только атомного, но и магнитного порядка. Для большинства материалов на основе дихалькогенидов титана установлено, что обменное взаимодействие имеет антиферромагнитный характер, см. Гл. 3. Следовательно, возможное упорядочение должно приводить к увеличению параметра решётки. Во всех изученных до сих пор случаях формирование магнитного упорядочения не приводило к изменению группы симметрии материала. Как правило, моменты атомов в цепочках оказываются упорядочены ферромагнитно, а сверхструктура связана с антиферромагнитным упорядочением моментов цепочек.

1.2.1.4. Упорядочение плоских сеток атомов примеси, уже упорядоченных в пределах ВдВ-щели, вдоль направления нормали к базисной плоскости

Этот тип упорядочения реализуется двумя основными способами. Во-первых, через блокировку заполнения позиций в соседних щелях, ближайших к заполненной. В случае цепочечного упорядочения это обеспечивает кратное увеличение параметра c_0 в n – раз, где n – число цепочек из пустых позиций разделяющих цепочки из позиций заполненных. Такие сверхструктуры наблюдались для систем M_xTiSe_2 , $M = Fe, Co, Ni$ [43.1]. Аналогично, для плоскостных сверхструктур типа $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3}$ этот тип упорядочения приводит к утроению периода c_0 [32.1]. Сложнее обстоит дело в случае упорядочения $2a_0 \times 2a_0$. Аналогия с предыдущими случаями требовала бы учетверения c_0 поскольку такое плоское упорядочение соответствует заполнению одной четверти окта-позиций. Однако, экспериментально такая сверхструктура не обнаруживается дифракционными методами. Можно предположить, что такая ситуация может возникнуть вследствие запрета на заполнение только одного из четырёх наборов окта-позиций в ближайшей щели, так, что уже в следующей щели этот запрет теряет силу. Однако, моделирование термодинамических функций, см. Главу 4, таких структурно – чувствительных, как конфигурационная энтропия, не выявляет никаких признаков такого

упорядочения. По-видимому, наблюдаемую сверхструктуру следует связать с взаимодействием упругих диполей, показанных на Рис. 7.1. Тогда, формирование сверхструктур $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3}$ и $a_0 \times na_0$ связаны с существенной деформацией решётки в направлении оси c , тогда как образование сверхструктуры $2a_0 \times 2a_0$ сопровождается относительно небольшой её деформацией. Вероятно, малая амплитуда деформации обеспечивает слабость взаимодействия упругих диполей в соседних слоях, так что оно затухает уже во втором от рассматриваемого слое.

Как показано автором, нагрев материала со сверхструктурой $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3} \times 3c_0$ приводит к постепенному распаду сверхструктуры с утроенным периодом c_0 [57.1] до $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3} \times 2c_0$ а затем и до $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3} \times c_0$. Формирующаяся сверхструктура из наборов позиций, запрещённых к заполнению, плохо фиксируется рентгенографически, но хорошо определяется при моделировании конфигурационной энтропии интеркаланта. Видимо увеличение температуры делает энергию взаимодействия упругих диполей сравнимой с kT , что и приводит к постепенному разрушению упорядочения вдоль оси c . Этот факт хорошо согласуется с выдвинутым выше предположением о слабости взаимодействия упругих диполей при возникновении плоской сверхструктуры $2a_0 \times 2a_0$ как причины отсутствия упорядочения вдоль направления c .

Другой вариант упорядочения плоских сеток состоит в их небольшом сдвиге друг относительно друга. Этот тип упорядочения вдоль оси c наблюдается только для цепочечных плоских упорядочений. Тщательный структурный анализ показывает, что формирование цепочек сопровождается их сдвигом друг относительно друга вдоль направления цепочки. Это приводит к тому, что угол β между осями c и b становится меньше 90° и общая симметрия решётки понижается до моноклинной. При нагреве распад такого упорядочения наступает одновременно с распадом плоского цепочечного упорядочения.

Любопытно, что такое поведение наблюдается и в случае, когда цепочки заполненных позиций находятся не в ближайших друг к другу слоях – например, при $n = 2$ или 3 [52.1]. Природа взаимодействия, приводящего к такого рода искажениям в настоящее время не вполне понятна. Однако, то обстоятельство, что этот тип упорядочения сохраняется на столь больших расстояниях, указывает скорее на его ион-решёточную природу, нежели на результат взаимодействия атомов примеси между собой. На это же указывает отсутствие моноклинного искажения в случае реализации плоского упорядочения типа $2a_0 \times 2a_0$ при концентрации интеркаланта $x = 0,5$. Как видно из Рис. 23.1. упорядочения (i) $\frac{1}{2}$ и (ii) $\frac{1}{2}$ совершенно одинаковы в пределах одной плоскости, однако, в первом случае моноклинное искажение отсутствует.

Вероятно, выстраивание цепочек атомов есть результат сильного ковалентного взаимодействия интеркаланта с решёткой. Оно же и приводит к формированию моноклинного искажения.

1.2.1.5. Деформация решётки за счёт изменения размеров vdВ-щели

Интеркаляция, изменяя заполнение vdВ щели, приводит к изменению её размеров. Характер этого изменения сильно зависит от природы химической связи между интеркалантом и решёткой. В случае преимущественно ионной связи интеркаляция приводит к уширению щели. В работе [17.1] были проанализированы причины такого уширения и показано, что его величина прямо пропорциональна ионному радиусу внедряемой примеси и обратно пропорциональна исходной ширине щели, см. Рис. 17.1 и 18.1. Это обстоятельство указывает на то, что причиной уширения является взаимодействие полностью заполненных оболочек интеркаланта с такими же состояниями атомов ближайшего окружения решётки. Следует отметить, что рассматриваемый в работе интервал величин щелей и радиусов ионов был недостаточно широк для охвата всех известных на сегодняшний день материалов. Так, за пределы рассмотренного интервала выпадает система Li_xTiTe_2 , соотношение радиуса иона и ширины щели для которой должны приводить к отсутствию уширения, наблюдаемого экспериментально [55.1]. Это обстоятельство указывает на наличие и других факторов, влияющих на ширину vdВ щели – например, увеличение отталкивания между смежными слоями халькогенов из-за возрастающего заполнения их р-орбиталей вследствие переноса электронов с интеркаланта на решётку. На это же может указывать и тот факт, что при заполнении интеркалантом тетра-позиций уширение оказывается меньшим, чем в случае заполнения окта-позиций. Как уже указывалось, первые лучше координированы халькогеном и образование положительно заряженных слоёв ионов интеркаланта между отрицательно заряженными слоями халькогена приводит, как представляется, к экранировке межхалькогенного отталкивания.

В случае преимущественно ковалентной связи наблюдается сближение слоёв решётки-матрицы при интеркаляции. Подробный анализ природы химической связи будет дан в последующих Главах, однако, в целом можно наблюдать, что внедрение атомов с валентностью большей единицы приводит к целому набору явлений, не встречающихся по отдельности – сжатие решётки в направлении нормали к базисной плоскости; формированию цепочечного плоского упорядочения и связанного с ним моноклинного искажения; отсутствию стадий интеркаляции.

Сжатие, наблюдающееся в этом случае, оказывается практически не зависящим от ионного радиуса. Мало того, если внедрение лития приводит к росту параметра c_0 , то внедрение больших по размеру атомов кобальта или никеля обеспечивает его уменьшение. Очевидно, что

такое поведение нельзя описать как результат чисто кулоновского взаимодействия структурных фрагментов. Его анализ будет выполнен в Главе 4.

Заключение

Как видно из приведённых в настоящей главе данных, интеркалатные соединения дихалькогенидов титана демонстрируют незаурядное богатство структур, возникающих при упорядочении атомов интеркаланта внутри решётки-матрицы. Наряду с упорядочениями, элементом структурного разнообразия служат также и различные варианты разупорядочения, вызванного нагревом или несоответствием концентрации интеркаланта и числа позиций решётки-матрицы, доступных для заполнения. Такое разнообразие структур приближает интеркалатные материалы к органическим соединениям.

В то же время, выбор структуры материала определяется, фактически, тремя основными параметрами – геометрическим: соотношением размеров интеркаланта и доступного пространства решётки; упругим: соотношением эффективной поляризуемости иона интеркаланта и решётки-матрицы; и характером химической связи интеркаланта с решёткой-матрицей, определяющегося, главным образом, характерной валентностью интеркалированного металла.

Наиболее ярким примером влияния геометрического фактора являются стадии интеркаляции. Как хорошо видно из сравнения систем, интеркалированных серебром, возрастание параметра c_0 , в ряду $\text{TiS}_2 - \text{TiSe}_2 - \text{TiTe}_2$ и связанное с этим возрастание ширины вандер-Ваальсовой щели приводит к затуханию стадийности. Казалось бы, что это и естественно, поскольку фазовые диаграммы материалов со стадиями хорошо описываются в рамках модели ДДХ, исходящей из упругого взаимодействия полей искажений вокруг внедрённых атомов. Однако, наряду с затуханием стадийности наблюдается появление всего комплекса структурных свойств, характерных для ковалентной связи интеркалант - решётка-матрица: смена плоского упорядочения $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3}$, характерного для материалов с чисто ионной связью упорядочением $2a_0 \times 2a_0$; смена типа деформации решётки с увеличения параметра c_0 , характерного для чисто ионных материалов на его уменьшение. Стало быть, изменение перечисленных параметров не является независимым. Тогда ключевым следует считать степень ионности/ковалентности связи интеркалант - решётка, определяющей весь комплекс структурных особенностей материала.

Ясно, что геометрический фактор, определяя характер перекрытия орбиталей атомов примеси и решётки-матрицы, способен сам оказывать влияние на природу химической связи интеркаланта с решёткой и степень её ковалентности. С другой стороны, сильное изменение параметров решётки при интеркаляции, определяемое характером химической связи, также оказывает влияние на геометрический фактор. Налицо обратная связь между различными воздействиями. Корректный учёт взаимного влияния всех этих факторов в случае конкретных материалов требует более детального изучения природы химической связи и термодинамики интеркалатных материалов, чему и посвящены остальные Главы настоящей работы.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Экспериментально показано, что явление стадий интеркаляции есть следствие упругого взаимодействия полей искажений вблизи атомов примеси. Высокотемпературная часть фазовых диаграмм систем со стадиями хорошо описывается в рамках модели ДДХ, рассматривающих поля искажений как упругий диполь, затухающий по мере удаления от атома примеси его вызвавшего.
2. В области низких температур описание фазовых диаграмм систем со стадиями в рамках модели ДДХ возможно при учёте температурной зависимости упругости решётки. Температурная зависимость упругости решётки делает невозможным формирование дробных и сложных стадий, получающихся при теоретическом моделировании.
3. Показано, что увеличение степени ковалентности связи интеркалант – решётка-матрица приводит к закономерному комплексу структурных явлений: затуханию стадийности, смене характера плоского упорядочения атомов интеркаланта, смене типа их упорядочения вдоль оси c ; смене характера деформации решётки при внедрении – с увеличения параметра c_0 , на его уменьшение. Следовательно, все структурные особенности интеркалатного материала являются следствием природы химической связи атома примеси с решёткой – матрицей.