

- [1] Meng R.L., Ramirez D., Jiang X. et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. N 26. P. 3402-3403.
 [2] Yosida Y., Arai T., Suematsu H. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. N 9. P. 1043-1044.
 [3] Kratschmer K., Lamb L.D. et al. // Nature. 1990. V. 347. P. 354-356.
 [4] Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: ГИФМЛ, 1961. 604 с.

УДК 536.42

© Физика твердого тела, том 37, № 2, 1995
Solid State Physics, vol. 37, N 2, 1995

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ИНТЕРКАЛАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ Ag_xTiSe_2

А.Н.Титов, С.Г.Титова

Уральский государственный университет, Екатеринбург
Поступило в Редакцию 15 июля 1994 г.

Лиселенид титана $TiSe_2$ является структурным аналогом изучавшегося ранее TiS_2 [1], отличаясь от последнего большей шириной ван-дер-ваальсовой щели: 3.004 Å против 2.847 Å для TiS_2 [2]. Литературных данных о растворимости серебра в $TiSe_2$ нам найти не удалось.

Исследование фазовой диаграммы Ag_xTiSe_2 проводилось методами кулонометрического титрования и рентгеноструктурного анализа. Экспериментальные методики подробно описаны в [1]. Полученные результаты приведены на рис. 1, 2. Наклонные участки кривой титрования при температуре 573 К (рис. 1) соответствуют однофазным областям с границами: фаза $Ag_{1/4}TiSe_2$ — $0.24 < x < 0.30$; фаза II — $0.382 < x < 0.433$; фаза I — $0.507 < x < 0.551$.

Порошковая рентгенограмма фазы $Ag_{1/4}TiSe_2$ индупируется в пространственной группе $P\bar{3}m1$ с параметрами $a = 6.95$ и $c = 6.19$ Å, что указывает на упорядочение атомов серебра в сверхструктуре $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$, где $a_0 = 3.54$ и $c_0 = 6.008$ — параметры $TiSe_2$ [2]. Анализ интегральных интенсивностей рентгеновских линий показал, что атомы Ag занимают октаэдрические пустоты ван-дер-ваальсовой щели.

Зависимость ЭДС электрохимической ячейки E от содержания серебра x для $Ag_{1/4}TiSe_2$ имеет антисимметричную форму с перегибом. Согласно Вагнеру [3], для материала, имеющего область гомогенности как с избытком, так и с недостатком титруемого компонента, справедливо соотношение

$$x_I - x_V = 2x_I^0 \text{Sh}(EF/RT), \quad (1)$$

где x_I и x_V — мольные доли междоузельных атомов и вакансий соответственно, x_I^0 — то же в точке с $x_I = x_V$, F — постоянная Фарадея; E — ЭДС ячейки $Ag/AgI/Ag_xTiSe_2/Pt$, R — универсальная газовая постоянная. Это уравнение приводит к антисимметричной зависимости с перегибом при $x_I = x_V$. Подобный вид кривой может быть связан с особенностями поведения как электронной, так и ионной системы. Предварительные исследования электронных свойств (эффект Холла, эффект Зеебека, электропроводность) показали монотонную зависимость свойств от содержания серебра в $Ag_{1/4}TiSe_2$, в том числе вблизи

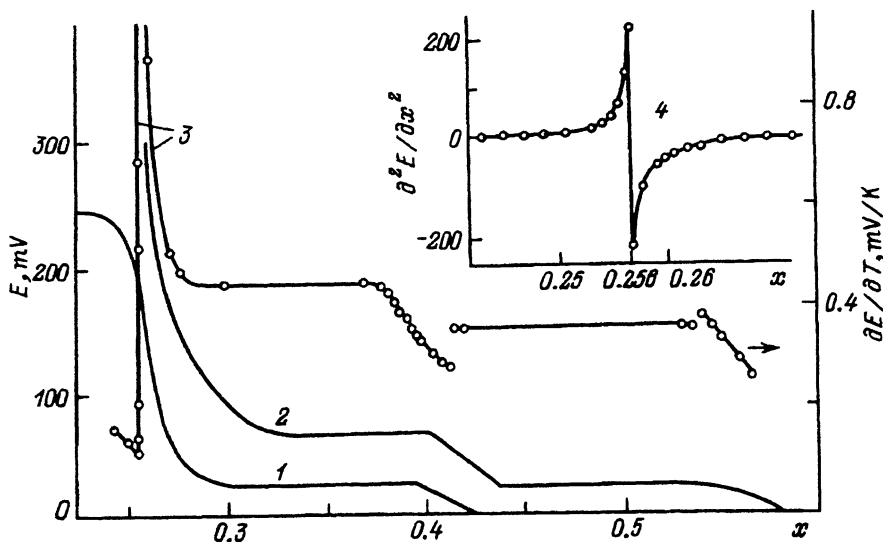


Рис. 1. Зависимости ЭДС E электрической ячейки $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}_x\text{TiSe}_2/\text{Pt}$ при температурах 473 (1), 573 К (2) и $\partial E/\partial T$ (3) от содержания серебра x .

Согласно [4], $E = 1/e(\mu_{\text{Ag}}^0 - \mu_{\text{Ag}})$, где μ_{Ag}^0 и μ_{Ag} — химические потенциалы атомов серебра в металлическом серебре и в Ag_xTiSe_2 соответственно, $\partial E/\partial T = 1/e(S_{\text{Ag}}^0 - S_{\text{Ag}})$, где S_{Ag}^0 и S_{Ag} — энтропии атома серебра в металлическом серебре и в Ag_xTiSe_2 соответственно. 4 — зависимость $\partial^2 E/\partial x^2$ от x для фазы $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ при $T = 473$ К; разрыв при $x = 0.256$ указывает на наличие перегиба на кривой титрования при этом составе.

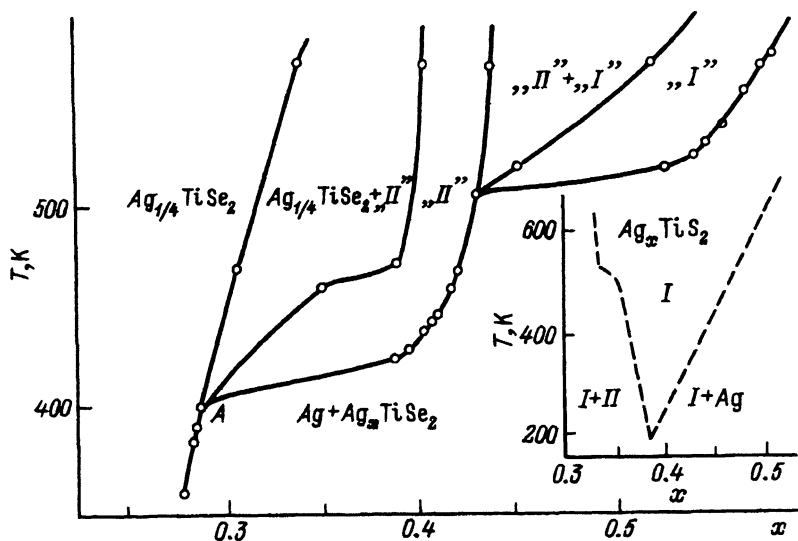


Рис. 2. Фрагмент фазовой диаграммы Ag_xTiSe_2 .

Сплошные линии — границы однофазных областей. Штриховой линией показана область гомогенности стадии 1 Ag_xTiSe_2 . Для температур выше 400 К границы получены экспериментально, остальные — экстраполяцией.

точки перегиба. Следовательно, наблюдаемая форма кривой титрования $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ не может быть связана с электронными дефектами и должна быть интерпретирована как свидетельство наличия упорядоченной подрешетки ионов серебра при составе, соответствующем точке перегиба. Перегиб наблюдается при $x = 0.256$ (кривая 2 на рис. 1), что совпадает с минимумом на концентрационной зависимости энтропии атома серебра в $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$ [4] (кривая 3 на рис. 1). Таким образом, можно считать, что этот состав соответствует упорядоченной фазе. Следует отметить, что состав, соответствующий сверхструктуре $2a_0 \times 2a_0$, составляет $x = 0.25$, что близко к величине, полученной электрохимически.

Как видно из полученного фрагмента фазовой диаграммы, фазы I и II распадаются при охлаждении с выделением металлического серебра. Попытки закалить их успеха не имели. Поэтому хотя нельзя сделать однозначного вывода об их природе, однако, поскольку содержание серебра x , необходимое для образования этих фаз (0.382 — для фазы II и 0.507 — для фазы I), отличается почти в два раза, если вести отсчет от стехиометрического состава $\text{Ag}_{0.256}\text{TiSe}_2$, то можно предположить, что данные фазы являются соответственно стадиями II и I интеркаляции на базе соединения $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$. Тогда наблюдаемые тройные точки соответствуют началу попадания ионов серебра в каждую (B) и каждую вторую (A) ван-дер-ваальсовы щели. Причиной недопустимости ван-дер-ваальсовых щелей при низких температурах может служить необходимость увеличения расстояния между слоями TiSe_2 при внедрении серебра, требующая слишком больших затрат энергии [5]. Аналогичное явление наблюдалось для системы Ag_xTiS_2 , где экстраполяция границ указывает на распад стадии I при $T = 180 \text{ K}$ [1]. Согласно [6], повышение температуры распада стадий в Ag_xTiSe_2 по сравнению с Ag_xTiS_2 , несмотря на меньшую величину c_0 для последнего, может быть связано с увеличением эффективной жесткости квазиупругой связи между «сэндвичами» в $\text{Ag}_{1/4}\text{TiSe}_2$. Это, в свою очередь, может являться результатом возникновения дополнительных связей между слоями TiSe_2 с участием атомов серебра. По температурам тройных точек можно оценить энергию «вскрытия» ван-дер-ваальсовых щелей: для Ag_xTiSe_2 — $E_I = kT_B = 0.044 \text{ eV}$ и $E_{II} = kT_A = 0.035 \text{ eV}$ и для Ag_xTiS_2 — $E_I = kT_B = 0.016 \text{ eV}$, где k — постоянная Больцмана.

Авторы выражают признательность Х.М. Биккину за помощь в интерпретации экспериментальных результатов.

Список литературы

- [1] Титов А.Н., Биккин Х.М. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6. С. 1876–1878.
- [2] Hibma T. Intercalation Chemistry / Ed. M.S. Wittingham and A.J. Jacobson. London: Acad. Press., 1982. 567 p.
- [3] Wagner C. // Progr. Solid-State Chem. 1971. V. 6. P. 1–15.
- [4] Вагнер К. Термодинамика сплавов. М.: Металлургиздат, 1957. 178 с.
- [5] Safran S.A. // Solid State Phys.: Adv. Res. Appl. 1987. V. 40. P. 183–246.
- [6] Dahn J.R., Dahn D.C., Haering R.R. // Solid State Commun. 1982. V. 42. N 3. P. 179–183.