

10,11

## Кинетика реакций в межслоевом пространстве диселенида титана, интеркалированного железом

© А.Н. Титов<sup>1</sup>, Е.Г. Шкварина<sup>1</sup>, Л.Н. Зеленина<sup>2</sup>, Т.П. Чусова<sup>2</sup>, М.Р. Шарафутдинов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: antitov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 18 августа 2015 г.)

В окончательной редакции 9 сентября 2015 г.)

Осуществлено прямое наблюдение процесса распада однородного интеркалатного соединения с формированием включений в межслоевом пространстве решетки-матрицы. Показано, что в полном соответствии с выдвинутыми ранее теоретическими представлениями при распаде происходит выделение металлического железа, которое затем постепенно превращается в селенид железа вследствие взаимодействия с газообразным селеном.

Определена иерархия диффузионных подвижностей разных дефектов в интеркалатном соединении  $Fe_xTiSe_2$ . Установлено, что наибольшую подвижность имеют собственные дефекты решетки  $TiSe_2$  — вакансии в подрешетках Ti и Se. Обнаружено явление осцилляций давления диссоциации как функции времени и предложено объяснение, связывающее это явление с наличием медленной стадии распада — диффузией интеркалированного железа при образовании и растворении его включений как индивидуальной фазы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-03-00274), Комплексной программы УрО РАН (грант № 15-9-2-30) с использованием оборудования ЦКП СЦСТИ.

### 1. Введение

Распад однородных интеркалатных соединений на основе  $Fe_xTiSe_2$  приводит, согласно модели этого явления [1], к выделению включений металлического железа в межслоевом пространстве решетки  $TiSe_2$ . В то же время экспериментальные методы фиксируют появление включений не элементарного железа, а его соединений с селеном с различной стехиометрией [2]. Это объяснялось как следствие взаимодействия выделившегося железа с селеном. В качестве источника селена может служить либо селен решетки-матрицы  $TiSe_2$ , либо диссоциированный селен из насыщенного пара над поверхностью материала. Разумеется, эти источники находятся в термодинамическом равновесии, так что результирующий равновесный состав включений не должен зависеть от происхождения селена, однако в зависимости от источника можно ожидать различную кинетику образования селенидов из металлического железа. Настоящая работа направлена на установление природы источника селена, изучение кинетики превращения металлического железа включений в селениды и диффузионной подвижности различных сортов дефектов. Для этого процесс распада интеркалатного соединения исследован *in situ* с помощью техники „дифракционного кино“, а кинетика формирования селенидов железа изучена по кинетическим зависимостям установления равновесного давления диссоциации. Полученные результаты способ-

ны пролить свет на характер дефектной структуры дихалькогенидов титана и диффузионную подвижность дефектов.

### 2. Эксперимент

Проблема фиксации процесса распада и сопутствующих ему процессов осложняется тем, что в стандартных высокотемпературных камерах невозможно создать замкнутый объем, обеспечивающий равновесие твердого материала с насыщенным паром селена над его поверхностью. Такой объем может быть создан в герметичном контейнере, например кварцевой или стеклянной ампуле, однако поглощение излучения стенками контейнера делает этот эксперимент невозможным для стандартных дифрактометров. Выход из положения был найден в использовании дифрактометрии жесткого синхротронного излучения, обеспечивающего достаточную проникающую способность для регистрации дифракционной картины образца, невзирая на поглощение в стенках контейнера.

Измерения дифракционных спектров с временным разрешением проводились на четвертом канале накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцевого излучений [3]. Поликристаллический образец  $Fe_{0.5}TiSe_2$ , помещенный в вакуумированную кварцевую ампулу, в течение 16 h находился при 400°C, дифрактограммы записывались с периодичностью 7 min.

Измерение давления паров селена над поверхностью интеркалатных материалов проводилось статическим тензиметрическим методом [4].

Основные характеристики экспериментальной установки описаны в работе [5]. Точность измерения составляла 1 Торг для давления и  $0.5^\circ\text{C}$  для температуры. Измерение давления осуществлялось методом температурных площадок, на которые выходили как при нагревании манометра, так и при охлаждении. Совпадение измеренных давлений при выходе на заданную температуру при прямом и обратном ходе являлось критерием того, что эти давления относятся к равновесной системе. Время установления равновесия варьировалось от 70 h при минимальной температуре опыта до 1 h при максимальной температуре.

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Распад однородного интеркалатного соединения. Интенсивности основных линий фаз, дополнительных к  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  и являющихся продуктами распада однородного интеркалатного соединения, полученные из дифрактограммы порошкового образца  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ , помещенного в откачанную ампулу и экспонированного в процессе съемки при температуре  $400^\circ\text{C}$ , показаны на рис. 1 как функции времени экспозиции. Видно, что сразу после нагрева появляется металлическое железо, очевидно образующееся в процессе распада при нагреве до температуры съемки. В процессе экспозиции интенсивность линии металлического железа возрастает в течение первых четырех часов. Затем интенсивность линии начинает снижаться. При этом возникают линии селенидов железа. Это обстоятельство указывает на то, что выделившееся железо захватывает селен, образуя селенид железа. Линии, лежащие при  $34.7$  и  $36^\circ$ , идентифицированы как относящиеся к  $\text{Fe}_3\text{Se}_2$  согласно базе данных PDWIN 4.0, однако в карточке отмечена невысокая надежность предоставленной информации. Мы полагаем, что это может быть дефектный FeSe. Однако главную роль играет тот факт, что эти линии относятся к селениду железа (независимо от конкретной модификации), а не к металлическому железу.

Таким образом, теоретические представления о том, что распад однородного интеркалатного соединения связан с выделением интеркаланта [1], а не его соединений, полностью подтвердились, и образование селенидов железа удалось наблюдать в реальном времени. Наличие задержки между выделением металлического железа и превращением его в селениды железа указывает на то, что источником селена может служить газообразный селен над поверхностью материала. В противном случае трудно объяснить паузу между выделением металла и образованием его селенида. В случае же реакции с газообразным селеном время задержки может быть связано со временем диффузии атомов селена внутри

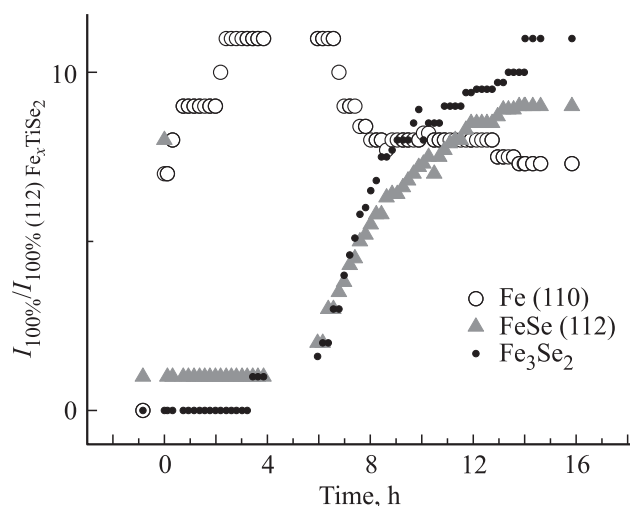


Рис. 1. Относительная интенсивность линий железа и селенида железа в зависимости от времени экспозиции.

решетки  $\text{TiSe}_2$  до соединения с железом. Однако это требует наличия точечных дефектов решетки  $\text{TiSe}_2$ , способных обеспечить равновесие между газообразным селеном и металлическим железом, инкапсулированным внутри решетки. Традиционно считалось, что такого рода дефекты в соединениях типа  $\text{TiSe}_2$  невозможны [6]. Однако в последние годы тщательные исследования дефектной структуры  $\text{TiSe}_2$  показали наличие дефектности Шоттки — вакансий в подрешетках Ti и Se [7–9]. Отклонение от стехиометрии приводит к появлению дополнительных (сверхстехиометрических) дефектов в форме избыточного титана, занимающего позиции межслоевого пространства [10]. Взаимодействие между собственными и сверхстехиометрическими дефектами в настоящее время не изучено, однако представляется, что генерация сверхстехиометрического титана должна препятствовать формированию вакансий титана регулярной решетки. В то же время встраивание межслоевого титана обратно в решетку возможно только при встрече вакансии титана в регулярной решетке и межслоевого атома. Таким образом, релаксацию при изменении давления газообразного селена над поверхностью  $\text{TiSe}_2$  можно связать с диффузионной подвижностью межслоевого титана и титановой вакансии.

Кинетика реакции между металлическим железом, находящимся в межслоевом пространстве решетки  $\text{TiSe}_2$ , и газообразным селеном позволяет селективно оценить подвижность вакансий селена в решетке  $\text{TiSe}_2$ , так как только они участвуют в формировании потока селена, необходимого для образования FeSe. Размер частиц образца составляет  $\sim 0.1 \times 0.01$  mm, однако неизвестен путь, по которому может двигаться вакансия селена. В отличие от межслоевого металла и вакансий титана, способных перемещаться строго вдоль базисной плоскости [11], контакты структурных фрагментов Se–Ti–Se, составляющих кристаллы  $\text{TiSe}_2$ , осуществляются плос-

Данные аппроксимации временных зависимостей давления паров селена

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	Временная зависимость давления паров селена	Скорость установления равновесия, $\text{h}^{-1}$
$\text{TiSe}_2$	$\sim 724$	$P = 76(2) \exp(-t/6.2(6)) + 42(2)$	0.16(2)
$\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$	900	$P = 237.3(5) \exp(-t/11.02(5)) + 33.4(2)$	0.0907(5)
	1000	$P = 7.2(1) \exp(-t/10.4(6)) + 58.5(1)$	0.096(4)
$\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$	700	$P = 33.2(4) \exp(-t/39(2)) + 3.9(4)$	0.026(1)
	750	$P = 214(1) \exp(-t/23.3(3)) + 15.4(7)$	0.0429(5)
	800	$P = 19.1(3) \exp(-t/19.0(7)) + 5.1(2)$	0.053(2)
	900	$P = 57.1(7) \exp(-t/8.0(1)) + 14.8(1)$	0.125(2)

костями Se, так что можно ожидать движение вакансии селена как вдоль базисной плоскости, так и в нормальном к ней направлении. Этим траекториям будет отвечать различная диффузионная длина. Поэтому, воспользовавшись известной формулой

$$\tau = \frac{d^2}{D}, \quad (1)$$

где  $\tau$  — время релаксации,  $d$  — диффузионная длина, а  $D$  — коэффициент диффузии селена, легко оценить последнюю величину как  $\sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , если вакансия селена может двигаться только вдоль базисной плоскости, и как  $\sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ , если она способна двигаться в направлении, нормальном к плоскости базиса. При этом мы принимаем  $\tau = 4 \text{ h}$  — время, за которое атом селена способен пройти расстояние от края кристалла до края включения металлического железа. В работе [12] был получен коэффициент диффузии серы в  $\text{MoS}_2$   $D = 3.2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  при  $1000^\circ\text{C}$ . Учитывая столь большую разницу температур нашего эксперимента ( $400^\circ\text{C}$ ) и данных [11] ( $1000^\circ\text{C}$ ), мы полагаем, что  $D \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  — более реалистичная величина для диффузии вакансий селена в  $\text{TiSe}_2$ , что означает возможность перемещения вакансии в направлении нормали к базисной плоскости. Полученная таким образом величина близка к значениям коэффициента диффузии для интеркалированных металлов, таких как Fe, Co, Ni, Cr, оценивающимся по времени релаксации при термической интеркаляции как  $\sim 10^{-10} - 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  при температуре  $800^\circ\text{C}$  [13]. Очевидно, что диффузионная подвижность сверхстехиометрического титана не может быть выше этой величины, поскольку его степень окисления (+4) превосходит степени окисления всех перечисленных металлов в интеркалированном состоянии.

3.2. Кинетика формирования селенидов железа. Важнейшей характеристикой протекания химической реакции во времени является скорость реакции [14]. Если процесс описывается стехиометрическим уравнением

$$\sum_{i=1}^l a_i A_i \rightarrow \sum_{j=1}^m b_j B_j,$$

скорость реакции определяется соотношением [14]

$$v = \frac{dP/dt}{\sum_j b_j P_{b_j} - \sum_i a_i P_{a_i}}.$$

В нашем случае реакция образования селенида железа  $\text{Fe}_{\text{sol}} + \text{Se}_g = \text{FeSe}_{\text{sol}}$  сопровождается процессом диффузии селена из газовой фазы в твердую, при этом экспоненциально понижается величина давления паров селена. Временные зависимости давления паров селена над поверхностью  $\text{TiSe}_2$  и интеркалатных материалов приведены на рис. 2. Эти зависимости хорошо описываются соотношением

$$P = A \exp(-t/s) + P_0,$$

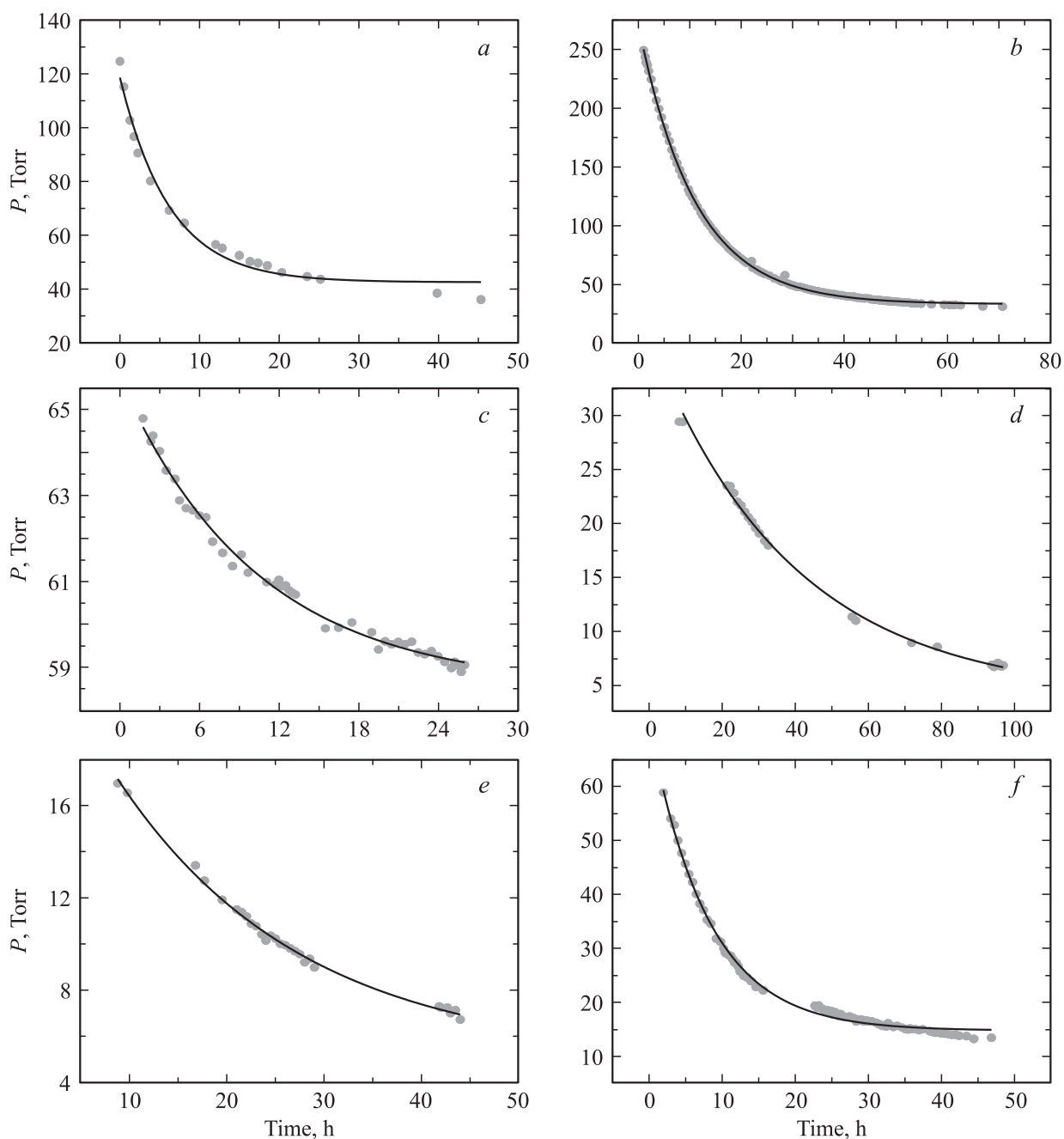
где  $A, s$  — параметры аппроксимации,  $t$  — время.

Если предположить, что константа  $P_0$  связана с равновесным давлением селена над поверхностью образца при заданной температуре, то экспоненциальное падение давления характеризует процесс диффузии селена в образец. Тогда скорость этого процесса будет равна

$$v = \frac{dP/dt}{\sum_j b_j P_{b_j} - \sum_i a_i P_{a_i}} = \frac{P'_t \frac{A}{s} \exp(-t/s)}{-P A \exp(-t/s)} = \frac{1}{s}.$$

В таблице приведены аппроксимированные выражения временных зависимостей давления паров селена и величина скорости установления равновесия.

Видно, что быстрее всего равновесие устанавливается в  $\text{TiSe}_2$ . Скорость реакции в этом случае значительно превосходит аналогичные величины для материалов, интеркалированных железом. Очевидно, что в случае  $\text{TiSe}_2$  равновесие с газовой фазой достигается за счет изменения концентрации сверхстехиометрического титана. Однако поскольку подвижность этого титана мала и не видно причин, по которым подвижность вакансий селена в  $\text{TiSe}_2$  может быть больше, чем в интеркалированных соединениях, например в  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$  (см. таблицу), столь высокую скорость реакции приходится объяснять участием в ней последнего типа дефектов, оставшегося за пределами наших модельных экспериментов, — вакансии в подрешетке титана. Действительно, если подвижность этой вакансии велика, то



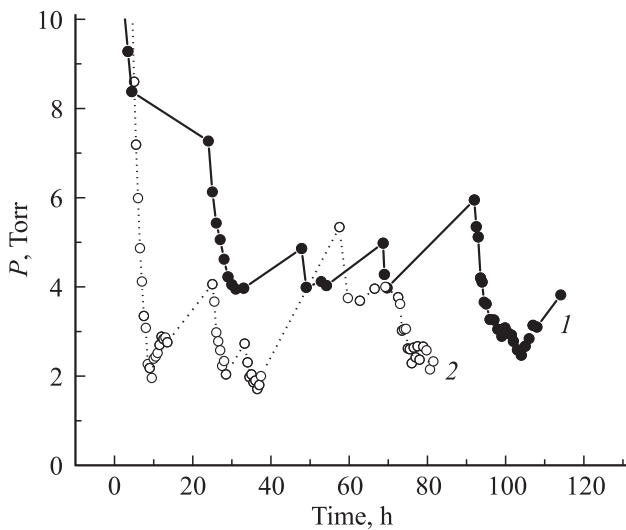
**Рис. 2.** Зависимость давления селена над поверхностью от времени. *a* —  $\text{TiSe}_2$  при  $T = 723.8^\circ\text{C}$ ; *b* —  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$  при  $T = 900^\circ\text{C}$ ; *c* —  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$  при  $T = 1000^\circ\text{C}$ ; *d* —  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  при  $T = 700^\circ\text{C}$ ; *e* —  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  при  $T = 800^\circ\text{C}$ ; *f* —  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  при  $T = 900^\circ\text{C}$ . Экспериментальные зависимости аппроксимированы выражениями, приведенными в таблице.

скорость встраивания межслоевого титана в решетку будет определяться частотой встречи ее с межслоевым титаном.

Таким образом, в интеркалированных материалах, содержащих включения, скорость реакции можно связать с формированием  $\text{FeSe}_n$ , что требует только диффузии вакансий селена. Конечно, эта реакция включает в себя не только доставку селена к включению, но и переход селена через межфазную границу. Поэтому однозначно связать снижение скорости реакции с тем,

что в ней не принимает участие вакансия титана, было бы неправильно. Однако такое предположение остается актуальным и требует проверки за рамками настоящей работы.

Зависимость скорости реакции от температуры характеризуют температурным коэффициентом, который определяют как возрастание скорости при повышении температуры. Поскольку температурная зависимость скорости реакции описывается уравнением Аррениуса, температурный коэффициент позволяет определить



**Рис. 3.** Типичные зависимости от времени давления селена над поверхностью образца  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  при  $400^\circ\text{C}$ . 1 — первичный нагрев, 2 — вторичный нагрев.

энергию активации процесса. Эти величины связаны следующим соотношением [14]:

$$\alpha(T) = \frac{v(T+100)}{v(T)} = \exp\left(\frac{100E}{kT(T+100)}\right).$$

Определенная таким способом (для температур 800 и  $900^\circ\text{C}$ ) энергия активации процесса для  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  составляет  $0.9(1)$  eV. Следует отметить, что использованные для определения энергии активации температуры расположены по разные стороны от границы двухфазной области, которая для этого состава проходит вблизи  $900^\circ\text{C}$  [2]. Следовательно, реакция формирования селенидов железа имеет, как минимум, две стадии: формирование металлических включений железа и последующее их превращение в  $\text{FeSe}_x$  ( $x$  — стехиометрический индекс). Скорость первого процесса определяется диффузией железа в межслоевом пространстве  $\text{TiSe}_2$ , скорость второго — диффузией вакансий селена. Очевидно, что полученное значение энергии активации должно относиться к наиболее медленной стадии, определяющей общую скорость процесса. Столь же очевидно, что сами по себе данные эксперименты не могут определить, какой именно стадии соответствует эта величина и, следовательно, диффузионную подвижность какого из дефектов она характеризует.

При продолжительной выдержке образца  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  наблюдались осцилляции величины давления (рис. 3). Эти осцилляции имели незатухающий характер.

Осцилляции давления пара — явление нетипичное, крайне редко встречающееся при проведении экспериментов по измерению давления паров статическим тензметрическим методом. Очевидно, что оно может быть связано с конкуренцией двух или более реакций, различающихся скоростями протекания.

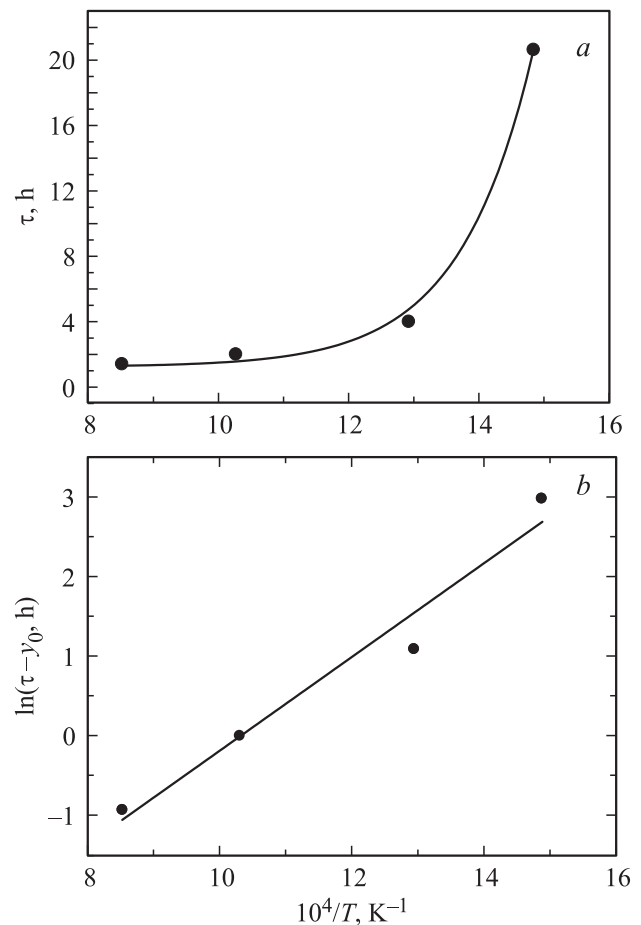
Если основным ограничивающим фактором наблюдаемых осцилляций является диффузия, в таком случае период осцилляций характеризует время релаксации, а эта величина обратно пропорциональна коэффициенту диффузии (1)

$$\tau \sim \frac{1}{D} \sim \frac{1}{D_0} e^{u/kT},$$

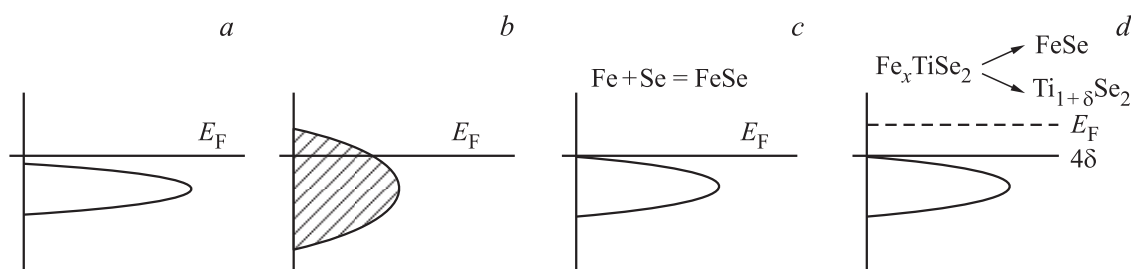
где  $U$  — энергия активации.

Период осцилляций экспоненциально уменьшается с ростом температуры. На рис. 4 приведена зависимость периода осцилляций от обратной температуры. Рис. 4, *b* иллюстрирует строго экспоненциальный характер зависимости периода осцилляций от температуры. Величина энергии активации, определенная таким образом, составляет  $0.8(1)$  eV. Эта величина близка по значению к величине энергии активации для  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ , рассчитанной из уравнения Аррениуса ( $0.9(1)$  eV, см. выше).

Представляется, что можно предположить следующую схему возникновения осцилляций (рис. 5). Как показано в [1], решающую роль в распаде однородного интеркалатного соединения  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  играет электронный вклад в термодинамические функции. Его значи-



**Рис. 4.** Зависимость периода осцилляции (*a*) и логарифмическая зависимость величины  $\tau - y_0$ , ( $y_0 = 1.2(7)$ ) (*b*) от обратной температуры.



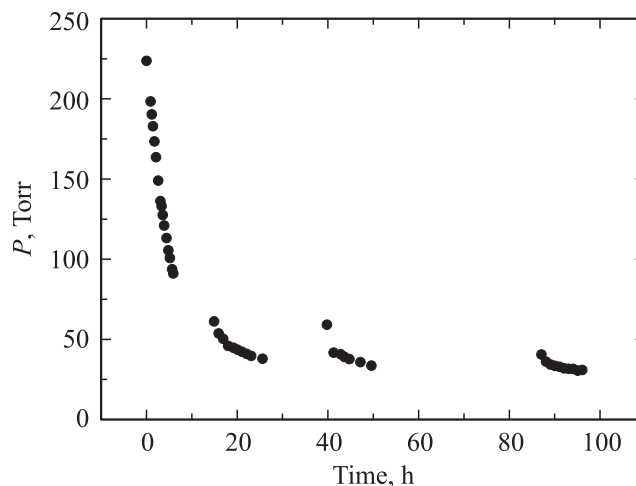
**Рис. 5.** Схема, иллюстрирующая процессы изменения в электронной структуре, сопровождающие осцилляции давления селена. *a* — исходное состояние, *b* — ситуация, приводящая к выделению железа, *c* — стабилизация химического потенциала в результате выделения железа, *d* — увеличение энергии Ферми при появлении сверхстехиометрического титана.

мость связана с присутствием вблизи уровня Ферми зоны локализованных состояний, по-видимому, поляронной природы, ширина которой существенно зависит от температуры [13]. Ее формирование связано с образованием ковалентных связей между интеркалированным железом и ближайшим окружением решетки-матрицы с последующей деформацией решетки. При комнатной температуре эта зона с высокой плотностью состояний находится под уровнем Ферми. При нагреве в результате термического размытия релаксированного окружения железа происходит ее уширение, и верхний край этой зоны достигает энергии Ферми. При пересечении краем уровня Ферми происходит перенос электронов из локализованных состояний в зону проводимости. Это вызывает увеличение энергии Ферми и, следовательно, эквивалентно отрицательному вкладу в энтропию материала, снижающему растворимость интеркаланта, и выделению металлического железа (рис. 5, *b*). Концентрация выделившегося железа определяется условием неотрицательности электронного вклада в энтропию материала. Это означает, что концентрация выделившегося железа должна обеспечивать постоянство энергии Ферми как функции температуры. Выделившееся металлическое железо, взаимодействуя с селеном газовой фазы, образует селенид железа (рис. 5, *c*). Это приводит к обеднению решетки  $\text{TiSe}_2$  селеном. Как показано в [10,15], обогащение  $\text{TiSe}_2$  титаном приводит к донорному легированию, увеличивающему энергию Ферми. Следовательно, зона локализованных состояний при этом сдвигается под уровень Ферми и растворимость железа увеличивается. Это приводит к распаду уже сформировавшихся включений  $\text{FeSe}_x$  и выбросу селена в атмосферу реактора. Таким образом, восстанавливается исходное состояние и цикл может повториться.

Как уже обсуждалось выше, диффузия металлического железа является намного более медленным процессом по сравнению с диффузией вакансий Se, обеспечивающей превращение Fe в  $\text{FeSe}_x$  и обратно. Следовательно, энергию активации, полученную из анализа температурной зависимости периода осцилляций, разумно связать именно с диффузией атомов железа. Близость значений энергий активации, полученных при анализе темпера-

турных зависимостей периода осцилляций и скорости реакции с газообразным селеном, позволяет связать оба процесса с одной и той же самой медленной стадией — диффузией металлического железа в межслоевом пространстве  $\text{TiSe}_2$ .

Согласно теории фазовых переходов первого рода Френкеля [16], распад однородного материала протекает путем формирования зародышей новой фазы, которые становятся устойчивыми при достижении критического размера. Ясно, что время формирования такого зародыша будет тем больше, чем ниже концентрация интеркалированного железа вследствие увеличения диффузионной длины при формировании кластера железа. Именно это и наблюдается экспериментально: если для образца  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  при  $900^\circ\text{C}$  период осцилляций составил приблизительно 1.5 h, то для  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$  при этой же температуре период осцилляций составляет 25 h (рис. 6). Такое увеличение времени релаксации накладывает ограничения на экспериментальные возможности наблюдения осцилляций при малых концентрациях интеркалированного железа. Их удалось зафиксировать только для материалов с самым большим содержанием железа.



**Рис. 6.** Временная зависимость давления паров селена над поверхностью  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$  при  $900^\circ\text{C}$ .

#### 4. Заключение

Принято считать, что интеркалированные атомы должны иметь более высокую диффузионную подвижность по сравнению с атомами решетки-хозяина. Это заключение основано на том факте, что энергия образования соединения-матрицы должна быть выше энергии интеркаляции, иначе материал не может считаться интеркалированным, а должен описываться как сложный халькогенид. Однако результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что собственные дефекты решетки-хозяина могут быть более подвижными, чем интеркалированные металлы. Это может быть связано с различием в геометрии путей, доступных для диффузии. Так, плоскости, в которых располагаются атомы титана и интеркаланта, не пересекаются, что навязывает вакансиям в подрешетке титана и интеркалированным атомам железа движение только вдоль этих плоскостей. Плоскости же, сформированные селеном, граничат друг с другом, обеспечивая вакансиям селена практически трехмерную свободу движения. В условиях сильно анизотропной формы кристаллитов, отражающей слоистую кристаллическую структуру материала, это приводит к тому, что диффузионная длина вакансий селена становится намного меньше аналогичной величины для всех остальных дефектов. Это создает иллюзию высокой диффузионной подвижности халькогена.

Неожиданным является то обстоятельство, что подвижность вакансий в подрешетке титана превосходит эту величину для интеркалированного железа. Причина такого поведения остается неясной. Можно предположить, что различие связано с тем, что движение вакансий титана не вызывает искажений структурного фрагмента Se–Ti–Se как единого целого, ограничиваясь локальным окружением атомов селена. Интеркалированный же атом создает вокруг себя локальную деформацию структурных фрагментов Se–Ti–Se, что наглядно проявляется в линейной зависимости параметров решетки при умеренной концентрации интеркаланта [17]. Очевидно, при его перемещении должна перемещаться и искаженная область. Поскольку она значительно больше, чем искаженная область вокруг вакансии титана, это может вызывать более низкую подвижность интеркалированных атомов по сравнению с вакансиями в подрешетке металла решетки-хозяина. С другой стороны, такого рода деформация решетки наблюдается только в случае наличия сильной ковалентной связи между интеркалантом и решеткой. И именно в таких соединениях наблюдается медленная диффузия интеркаланта.

#### Список литературы

- [1] А.Н. Титов, Е.Г. Галиева (Е.Г. Шкварина), О.В. Антонова. ФТТ **52**, 1172 (2010).
- [2] Е.Г. Шкварина, В.А. Цурин, А.Н. Титов, С.Г. Титова, О.М. Федорова. ФТТ **54**, 585 (2012).
- [3] A.I. Ancharov, A.Yu. Manakov, N.A. Mezentsev, B.P. Tolochko, M.A. Sheromov, V.M. Tsukanov. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Ser. A **470**, 80 (2001).
- [4] А.Н. Титов, Л.Н. Зеленина, Т.П. Чусова, Е.Г. Шкварина. ФТТ **54**, 2157 (2012).
- [5] L.N. Zelenina, T.P. Chusova, I.G. Vasilyeva. J. Chem. Therm. **57**, 101 (2013).
- [6] В.Л. Калихман, Я.С. Уманский. УФН **108**, 503 (1972).
- [7] B. Hildebrand, C. Didiot, A.M. Novello, G. Monney, A. Scarfato, A. Ubaldini, H. Berger, D.R. Bowler, C. Renner, P. Aebi. Phys. Rev. Lett. **112**, 197001 (2014).
- [8] M.V. Kuznetsov, I.I. Ogorodnikov, A.S. Vorokh, A.S. Rasinkin, A.N. Titov. Surf. Sci. **606**, 1760 (2012).
- [9] А.С. Разинкин, И.И. Огородников, А.Н. Титов, М.В. Кузнецов. Изв. РАН. Сер. физ. **76**, 1166 (2012).
- [10] J.A. Wilson. Phys. Status Solidi B **86**, 11 (1978).
- [11] А.И. Меренцов, Е.А. Титова, П.Е. Панфилов, С.Н. Шамин, А.М. Ионов, А.Н. Чайка. Изв. АН СССР. Сер. физ. **73**, 566 (2009).
- [12] M. Potoczek, K. Przybylski, M. Rekas. J. Phys. Chem. Solids **68**, 564 (2007).
- [13] А.Н. Титов. ФТТ **51**, 675 (2009).
- [14] Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнопере. Курс химической кинетики. Высш. шк., М. (1984). 463 с.
- [15] F.J. Di Salvo, D.E. Moncton, J.V. Waszczak. Phys. Rev. B **14**, 4321 (1976).
- [16] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во. АН СССР. М.—Л. (1945). 424 с.
- [17] А.Н. Титов, Ю.М. Ярмошенко, М. Neumann, В.Г. Плещев, С.Г. Титова. ФТТ **46**, 1628 (2004).