

Ретроградная растворимость в системе Cu–TiTe₂© А.А. Титов^{1,2}, А.Н. Титов^{1,2}, С.Г. Титова³¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия³ Институт металлургии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: antitov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 марта 2014 г.)

Интеркалатные материалы, демонстрирующие ретроградную растворимость без изменения агрегатного состояния, представляют интерес для формирования наноструктурированных композитов, поскольку позволяют проводить распад при относительно низкой температуре и получать устойчивые наноразмерные включения. С целью расширения круга такого рода материалов синтезирована новая интеркалатная система Cu–TiTe₂. Изучены кристаллическая структура и температурная зависимость растворимости меди. Показано, что усиление ковалентной составляющей химической связи интеркалант–решетка по сравнению с системой Cu_xTiSe₂ приводит к ретроградному характеру растворимости.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Урал-М“ в ИМЕТ УрО РАН при поддержке Президиума УрО РАН (междисциплинарный проект № 12-М-23-2031) и РФФИ (проект № 14-03-00274).

1. Введение

Явление ретроградной растворимости (уменьшение области растворимости при нагреве), связанное с изменением агрегатного состояния одного из компонентов, хорошо известно [1]. Ретроградная растворимость в твердотельном состоянии, обнаруженная недавно в интеркалатных системах Fe_xTiX₂ (X = Se, Te) [2,3], представляется чрезвычайно интересной. Во-первых, такая особенность фазовой диаграммы позволяет получать наномасштабные композиты, состоящие из кластеров металла, инкапсулированных в межслоевое пространство решетки-матрицы; а во-вторых, если трактовка [2] этого явления верна, оно демонстрирует связь между спектром электронов и фазовой диаграммой материала. Как оказалось при более тщательном изучении кинетики распада Fe_xTiSe₂ [4], фазовая диаграмма систем M–TiX₂ (M — внедренный металл) не является, строго говоря, квазибинарной, поскольку включения металла способны захватывать халькоген, всегда присутствующий в виде диссоциированного пара над поверхностью материала. Это приводит к снижению равновесного давления насыщенного пара и, следовательно, обогащению решетки-матрицы сверхстехиометрическим титаном. В работе [5] был предложен остроумный выход из этого затруднения: предлагалось строить границу растворимости по точкам, соответствующим только незначительному количеству выделившегося металла. Тогда даже в случае захвата халькогена этим металлом изменение давления диссоциации будет пренебрежимо малым, и граница равновесия будет близка к той, которая должна была бы быть для квазибинарной системы. Однако экспериментально такой подход чрезвычайно трудоемок, поскольку, чтобы определить условия получения таких „квазибинарных“

точек, нужно знать положение границы, которая как раз по ним и проводится. Материалами, позволяющими избежать описанных трудностей, являются интеркалатные соединения на основе TiTe₂, так как вследствие минимальной летучести теллура среди всех халькогенов давление диссоциации над этими материалами пренебрежимо мало. Это позволяет пренебречь эффектами нарушения квазибинарного подхода, как это было сделано при построении границы растворимости в системе Fe–TiTe₂ [3].

Другой причиной, вызывающей интерес к интеркалатным системам на основе TiTe₂, является то обстоятельство, что среди всех дихалькогенидов титана именно в TiTe₂ наиболее выражена склонность к формированию ковалентных связей между внедренным интеркалантом M и решеткой [6]. Это объясняется максимальной поляризуемостью решетки вследствие максимального размера атома халькогена. Поскольку, согласно представлениям, высказанным ранее [2], ретроградная растворимость связана с пересечением уровнем Ферми потолка зоны локализованных примесных состояний, наиболее вероятно ожидать это явление в материалах, где указанная зона расположена максимально близко к уровню Ферми. Такие материалы должны балансировать на грани устойчивости ковалентных комплексов M–Ti–M в интеркалатном соединении. Анализ устойчивости комплексов в интеркалатных материалах на основе дихалькогенидов титана показывает [6], что такими свойствами обладают соединения, интеркалированные серебром и медью.

Для систем с X = Te доказано формирование зоны локализованных состояний вблизи уровня Ферми в соединении Ag_xTiTe₂ [7], однако наиболее богатая серебром фаза AgTiTe₂ имеет низкий потенциал разложения и

отделена от ближайшей к ней фазы широкой двухфазной областью. Связанные с этим трудности достижения равновесия с металлическим серебром не позволяют проверить, присутствует ли здесь ожидаемое явление ретроградной растворимости. Система Cu–TiSe₂ имеет простой вид без двухфазных областей и без ретроградной растворимости [8], система Cu–TiTe₂ до сих пор не синтезировалась. Поэтому целью настоящей работы является синтез этой системы и исследование растворимости меди в Cu_xTiTe₂.

2. Методики экспериментов

Образцы получали путем твердофазного синтеза, используя предварительно синтезированный TiTe₂ и металлическую медь. Для синтеза TiTe₂ использовали титан йодидной очистки чистотой 99.995 mol.% и теллур, очищенный тройной перегонкой в вакууме, чистотой не хуже 99.99 mol.%. Синтез проводили в вакуумированных до 10⁻⁵ Торг кварцевых ампулах при температуре 900–950°C в течение недели. Полученный продукт перетирали, проверяли на отсутствие металлического непрореагировавшего титана, прессовали и подвергали недельному гомогенизационному отжигу в тех же условиях. Интеркаляцию меди выполняли термическим методом. Для этого заданные количества порошкового TiTe₂ и гранулированной металлической меди марки ОСЧ 12-4 с характерным размером 2 × 2 × 2 mm смешивали, прессовали для улучшения контакта и отжигали при заданных температурах до полного растворения меди для построения изотемпературных разрезов фазовой диаграммы. Всего было построено семь разрезов. Образцы были аттестованы рентгенографически с помощью дифрактометра Shimadzu XRD 7000 Maxima (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор).

3. Результаты и обсуждение

В области концентрации меди $x = 0–0.3$ рентгенограммы Cu_xTiTe₂ индицируются в пространственной группе $R\bar{3}m1$, совпадающей с группой исходного TiTe₂. При $x > 0.3$ на рентгенограммах наблюдаются дополнительные линии, обусловленные понижением симметрии до моноклинной, эти линии показаны на рис. 1 стрелками. Моноклинная фаза Cu_xTiTe₂ изоструктурна Fe_xTiSe₂ при $x \sim 0.5$ [9,10], она характеризуется сверхструктурой $a_0 \times a_0\sqrt{3} \times 2c_0$, пространственная группа $I2/m$, понижение симметрии связано с упорядочением интеркаланта. Наряду с основной фазой Cu_xTiTe₂ во всех образцах отмечено небольшое количество (4–8%) примесной фазы Cu_{2-δ}Te. Такое загрязнение типично для материалов с высокой диффузионной подвижностью интеркаланта и связано, скорее всего, с динамическим равновесием между интеркалантом и паром диссоциированного халькогена над поверхностью дихалькогенида. На то, что наличие этой примеси обусловлено кинетическими затруднениями при фазообразовании, указывает тот факт, что фаза Cu_{2-δ}Te в количестве 1–2%

наблюдается даже при малом номинальном содержании меди $x \sim 0.1$ (рис. 1, а). Поскольку интенсивности сверхструктурных линий не превышали ~1%, мы не учитывали моноклинное искажение при уточнении кристаллической структуры полнопрофильным методом с использованием программного комплекса GSAS [11]; экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы приведены на рис. 1. Достигнуты следующие факторы расходимости: $\omega Rp \sim 8–10\%$, $Rp \sim 8–10\%$, $R_B \sim 10\%$, $\chi^2 \sim 1.6–1.9$. Содержание примесной фазы Cu_{2-δ}Te (изоструктурна Cu_{2-δ}Se [12], пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметр ячейки $a = 5.92 \text{ \AA}$) составило 2% для состава с $x = 0.1$ и 8% для состава с $x = 0.4$. Координата атома теллура $z(\text{Te}) = 0.2629(2)$ для $x = 0.1$ и $z(\text{Te}) = 0.2600(3)$ для $x = 0.4$. Так же как и для Cu_xTiSe₂, атомы меди занимают только октаэдрические позиции в пространстве между слоями TiTe₂.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости параметров и объема элементарной ячейки без учета моноклинного искажения и соответствующего сверхструктурного упорядочения для интеркалатного соединения Cu_xTiTe₂, полученного закалкой от температуры 450°C, при которой достигается максимальная растворимость меди $x = 0.55$. Очевидным образом область растворимости меди разбивается на два участка: $x = 0–0.3$ (I) и $x = 0.3–0.55$ (II). На участке I, где не наблюдалось моноклинного искажения, концентрационные зависимости параметров и объема элементарной ячейки подобны зависимостям этих величин в системе Cu_xTiSe₂ [8,13], зависимость $c(x)$ имеет вид параболы. Отметим, что в Cu_xTiSe₂ моноклинное искажение не наблюдалось во всей области существования этой фазы [8,13]. В области II концентрационные зависимости параметров решетки схожи с наблюдаемыми в материалах, интеркалированных переходными металлами, где интеркаляция приводит к формированию ковалентных центров Ti–M–Ti, а также к моноклинному искажению кристаллической структуры и уменьшению параметра c при росте содержания интеркаланта [6,14].

Для составов с содержанием меди, превышающим предел ее растворимости, методом рентгенофазового анализа фиксируются дифракционные линии Cu. Граница равновесия Cu/Cu_xTiTe₂ в области температур 450–1000°C показывает ретроградную зависимость (рис. 3).

Согласно модели [2], ретроградная растворимость связана с повышением уровня Ферми при нагреве из-за термического размытия примесной зоны локализованных состояний, которое должно приводить к снижению плотности состояний под уровнем Ферми. Такое поведение противоречит второму началу термодинамики и, как следствие, материал испытывает распад с выделением части интеркаланта, обеспечивающей постоянство положения уровня Ферми как функции температуры. Такая ситуация может возникнуть только в случае, если примесная зона заполнена более чем наполовину. Ясно, что простой перенос электронов при интеркаляции меди

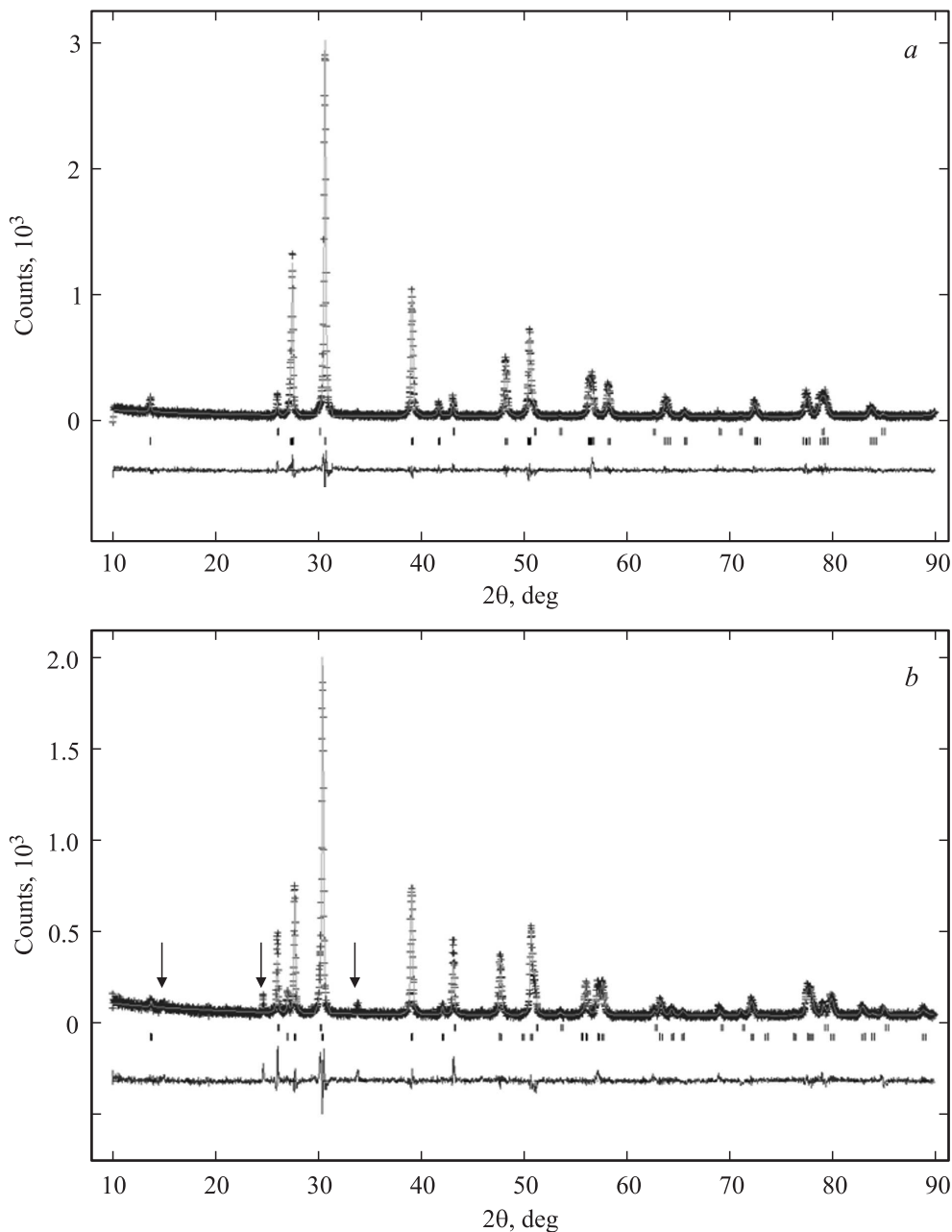


Рис. 1. Результаты полнопрофильного анализа рентгенограмм Cu_xTiTe_2 для $x = 0.1$ (a) и 0.4 (b). Приведены экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы. Верхний ряд вертикальных штрихов относится к примесной фазе Cu_2Te , нижний — к основной фазе Cu_xTiTe_2 без учета моноклинного искажения структуры. Дополнительные линии, обусловленные моноклинным искажением для состава с $x = 0.4$, показаны стрелками.

не способен это обеспечить, поскольку при внедрении каждого атома меди одновременно с появлением электрона в зоне проводимости добавляется состояние примесной зоны. С другой стороны, непосредственный эксперимент по резонансной фотоэмиссионной спектроскопии для Fe_xTiTe_2 [15] и термодинамический анализ различных фаз [16] показывают, что примесные состояния являются результатом гибридизации валентных состояний интеркаланта и титана. Это означает, что формирование примесных состояний происходит за счет состояний титана, вносящих вклад в плотность состо-

яний зоны проводимости. Следовательно, формирование ковалентных центров должно приводить к уменьшению плотности состояний зоны проводимости. А поскольку концентрация электронов в этой зоне не изменяется, этот процесс неизбежно должен приводить к увеличению энергии Ферми. Очевидно, что это вызывает рост заполнения зоны примесных состояний; следовательно, в этом режиме добавление атома меди должно вызывать образование более чем одного ковалентного центра. Ясно, что описанный механизм реализуется только в случае существенного заполнения зоны проводимости.

Следовательно, его можно ожидать в системе Cu–TiTe₂, но не в системе Cu–TiSe₂, поскольку в TiTe₂ наблюдается перекрытие валентной зоны и зоны проводимости на величину ~ 0.6 eV [17], тогда как в TiSe₂ вопрос о перекрытии остается дискуссионным, во всяком случае оно не превосходит 0.03 eV [18]. Таким образом, концентрация собственных электронов в зоне проводимости TiTe₂, как минимум, на два порядка превосходит эту величину в TiSe₂.

Как отмечено выше, концентрационная зависимость параметра c элементарной ячейки в области I де-

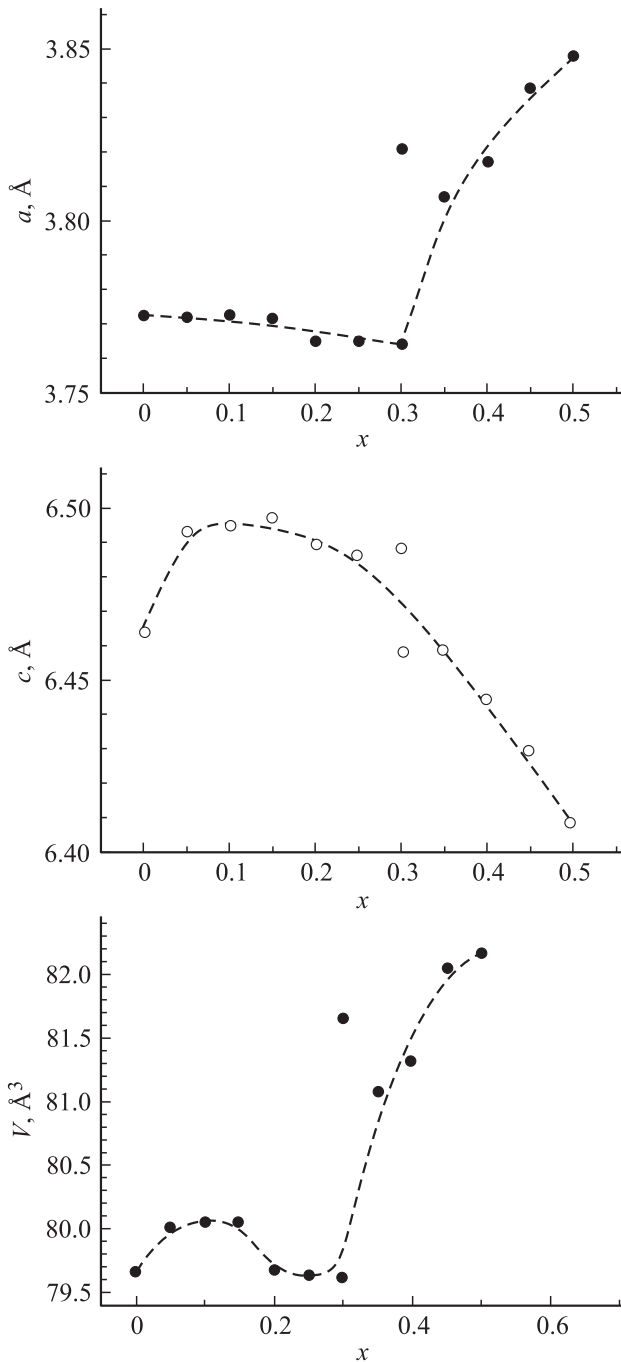


Рис. 2. Параметры a , c и объем элементарной ячейки V для образцов Cu_xTiTe_2 в зависимости от содержания меди.

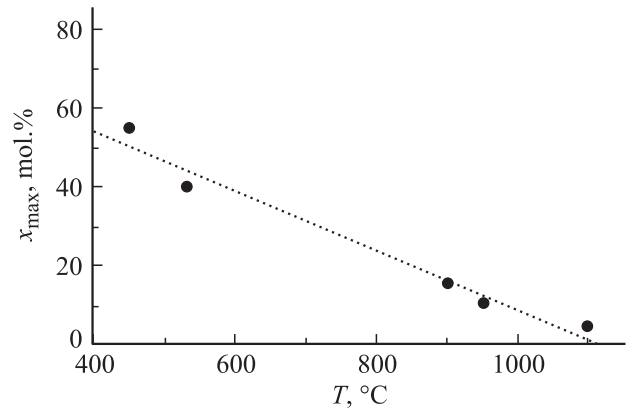


Рис. 3. Температурная зависимость предельной растворимости меди в дителлуриде титана. Данные аппроксимированы линейной функцией.

монстрирует параболическую зависимость, аналогичную наблюдавшейся для Cu_xTiSe_2 [8,13], где такое поведение удалось объяснить формированием двух типов центров: Ti–Cu–Ti и Cu–Ti–Cu, причем только последние обеспечивают формирование ковалентных комплексов и сжатие решетки в направлении c -оси. Мы объясняем поведение параметров и объема элементарной ячейки Cu_xTiTe_2 в области I теми же причинами. Однако в системе Cu–TiSe₂ растворимость носит нормальный характер, увеличиваясь с ростом температуры. По-видимому, для Cu_xTiSe_2 примесная зона локализованных состояний, обусловленная появлением центров типа Cu–Ti–Cu, остается заполненной менее чем наполовину.

В области II наблюдается практически линейное уменьшение параметра ячейки c при интеркаляции, сопровождающееся упорядочением меди и моноклинным искажением структуры, а также значительным увеличением объема элементарной ячейки. Эта область отсутствует в системе Cu–TiSe₂ и может быть связана с заполнением примесной зоны более чем наполовину. Тогда при составе $x \sim 0.3$ можно ожидать совпадения уровня Ферми с энергией связи примесной зоны.

4. Заключение

Синтезирована новая интеркалатная система Cu–TiTe₂. Выполнен анализ кристаллической структуры составов Cu_xTiTe_2 вплоть до предела растворимости меди.

В области содержания меди $x > 0.3$ наблюдается сжатие решетки в направлении, перпендикулярном слоям TiTe₂, указывающее на образование ковалентных центров Cu–Ti–Cu. В этой же области составов наблюдается моноклинное упорядочение интеркаланта, характерное для материалов с сильной ковалентной связью интеркаланта с решеткой. Растворимость меди в TiTe₂ падает с ростом температуры, т.е. имеет ретроградный характер.

Концентрационная зависимость параметров решетки Cu_xTiTe_2 и наличие моноклинного искажения структуры из-за упорядочения меди характерны для интеркалатных материалов с сильной ковалентной связью между интеркалантом и решеткой-матрицей. Известно, что формирование таких ковалентных связей приводит к появлению бездисперсионной зоны локализованных состояний с энергией, зависящей от потенциала ионизации интеркаланта в наблюдаемом зарядовом состоянии [14]. Поскольку потенциал ионизации меди Cu^+ достаточно мал (7.72 eV [19]), можно ожидать, что бездисперсионная зона в Cu_xTiTe_2 будет располагаться близко к уровню Ферми TiTe_2 . В этих условиях модель, предложенная ранее [2], предсказывает уменьшение растворимости интеркаланта при нагреве — ретроградную растворимость; это вызвано требованием повышения уровня Ферми при термическом уширении зоны примесных локализованных состояний. Температурная граница предельной растворимости меди в TiTe_2 демонстрирует ретроградную растворимость, подтверждая правильность этой модели.

Список литературы

- [1] А.М. Захаров. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. Металлургия, М. (1990). С. 53.
- [2] А.Н. Титов, Е.Г. Галиева, О.В. Антонова. ФТТ **52**, 1172 (2010).
- [3] А.А. Титов, В.Ф. Балакирев, А.С. Волегов, А.Е. Карькин, А.Н. Титов, С.Г. Титова. ФТТ **55**, 759 (2013).
- [4] А.Н. Титов, Л.Н. Зеленина, Т.П. Чусова, Е.Г. Шкварина. ФТТ **54**, 2157 (2012).
- [5] Е.Г. Шкварина, В.А. Цурин, А.Н. Титов, С.Г. Титова, О.М. Федорова. ФТТ **54**, 585 (2012).
- [6] С.Г. Титова, А.Н. Титов. ФТТ **49**, 60 (2007).
- [7] A.N. Titov, S.G. Titova. *J. Alloys Comp.* **256**, 13 (1997).
- [8] А.А. Титов, А.И. Меренцов, А.Е. Карькин, А.Н. Титов, В.В. Федоренко. ФТТ **51**, 217 (2009).
- [9] G. Calvarin, J.R. Gavarrri, M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. *Rev. de Phys. Appl.* **22**, 1131 (1987).
- [10] Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, Н.В. Мушников, В.И. Максимов. ФТТ **53**, 269 (2011).
- [11] A.C. Larson, R.B. Von Dreele. General structure analysis system (GSAS). Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (1986). NM 87545.
- [12] R.N. Kurdyumova. Кристаллография **13**, 796 (1968).
- [13] А.А. Титов, В.Ф. Балакирев, А.С. Волегов, А.Н. Титов. ФТТ **54**, 1103 (2012).
- [14] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин, И.К. Бдикин, С.Г. Титова. ФТТ **42**, 1567 (2000).
- [15] K. Yamazaki, K. Shimada, H. Negishi, F. Xu, A. Ino, M. Higashiguchi, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Sasaki, S. Titova, A. Titov, Yu.M. Yarmoshenko. *Physica B* **351**, 262 (2004).
- [16] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. ФТТ **42**, 425 (2000).
- [17] R. Claessen, R.O. Anderson, J.W. Allen, W.P. Ellis, C.G. Olson, C. Janowitz, W.P. Ellis, S. Harm, M. Kalning, R. Manzke, M. Skibowski. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 808 (1992).
- [18] Th. Pillo, J. Hayoz, H. Berger, F. Levy, L. Schlapbach, P. Aebi. *Phys. Rev. B* **61**, 16 213 (2000).
- [19] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). С. 543.