

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТАЛЛ-ХАЛЬКОГЕН

Селезнева Н.В., Прокурина Е.П.

Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, г. Екатеринбург,
hope_s@mail.ru

Халькогениды металлов демонстрируют большое разнообразие электрических и магнитных свойств, что представляет интерес не только с научной точки зрения, но и для возможного практического применения, в частности, для оптических приборов, солнечных батарей и устройств магнитной записи. Некоторые из синтезированных халькогенидов являются аналогами природных минералов. Халькогениды 3d-переходных металлов с общей формулой $M_{1-y}X$ (M – 3d-переходной металл; X – халькоген; $0 \leq y \leq 0.66$) представляют собой химические соединения с большим числом вакансионно-упорядоченных фаз, кристаллизующихся в решетках, основанных на $NiAs$ или CdI_2 структурных типах, таких как MX , M_7X_8 , M_5X_8 , M_3X_4 , M_2X_3 и MX_2 . Кристаллохимические модели данного класса соединений основаны на предположении о гексагональной плотной упаковке атомов в слоях халькогена и металла. В нестехиометрических составах $M_{1-y}X$ незанятые слои в CdI_2 структуре частично заполнены избыточными атомами металла с концентрацией y . Поэтому в общем случае слои упаковываются, $M^f X M^v X M^f X \dots$, где M^f – обозначает полностью занятый слой атомами металла, а M^v – металлический слой занятый частично. Кроме того, сами вакансии в металлических слоях могут быть либо разупорядочены, либо упорядочены как в пределах M^v слоя, так и перпендикулярно слоям. Процессы упорядочения подобны фазовым переходам порядок – беспорядок. В дихалькогенидах переходных металлов MX_2 различные структурные политипы можно описать, как результат упорядочения беспорядочной структуры матрицы. Неупорядоченный структурный политип обладает дефектами упаковки, что благоприятствует переходу между политипами при упорядочении. В качестве источника перехода могут служить температура, давление и изменение числа атомов или вакансий в слое металла. В работе [Katzke, 2004] была представлена качественная картина формирования политипов дихалькогенидов переходных металлов. Ниже температуры плавления политипы частично упорядочены и преимущественно формируют 1Т политип, окруженный разупорядоченными последовательностями политипов Р типа. При охлаждении разупорядоченная часть последовательностей слоев уменьшается, и области с дефектами упаковки начинают соединяться, что приводит к возникновению более длиннопериодических последовательностей и упорядоченных политипов. Такой подход в описании обеспечивает, с одной стороны, кинетическую возможность переходов между политипами гексагональной Р структуры (с точки зрения симметричного анализа), с другой стороны, позволяет понять, почему при средних или высоких температурах возможен переход между различными политипами (из-за высокой плотности дефектов упаковки).

Физические свойства таких материалов находятся в непосредственной зависимости от концентрации дефектов и характера их взаимодействия. В частности, дальний магнитный порядок наблюдается в нестехиометрических соединениях, в которых атомы металла, обладающие магнитным моментом, и вакансии упорядочены. Соединения $Fe_yTiSe_{2-x}S_x$ являются примером квазидвумерных систем, в которых атомы железа в виде монокатомных слоев располагаются между трехслойными немагнитными блоками халькоген-титан-халькоген. Имеющиеся в литературе данные для диселенида и дисульфида титана, интеркалированных атомами железа, демонстрируют большое разнообразие магнитных состояний [Seleznova и др., 2011, Баранов и др., 2011].

Исследованные в настоящей работе образцы $Fe_yTiSe_{2-x}S_x$ ($0.1 \leq y \leq 0.75$, $0 \leq x \leq 1$) синтезировались методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах по двух стадийной технологии [Плещев В.Г. и др., 2004] при $T = 900^\circ\text{C}$. Изучение кристаллической структуры и фазового состава (*in situ*) в интервале температур 300 К ÷ 1100 К выполняли на дифрактометре Bruker AXS D8 Advance ($\text{Cu}_{K\alpha}$ – излучение с исполь-

зованием высокотемпературной приставки НТК16). Запись дифракционных картин проводили в интервале углов $9^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$ (шаг $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$, время экспонирования 5 сек.). Магнитные измерения были выполнены на SQUID-магнитометре типа MPMS-5XL фирмы QUANTUM DESIGN в центре магнитометрии Института физики металлов УрО РАН.

Однофазные соединения Fe_yTiSe_2 ($y = 0.1; 0.15; 0.25; 0.33; 0.40; 0.50; 0.57; 0.60; 0.65$) отжигали в течение недели при температурах $T = 300, 400, 450, 500, 800, 1200^\circ\text{C}$ в вакуумированных кварцевых ампулах. Фазовый анализ показал, что образцы с содержанием железа $y \leq 0.33$, обладающие гексагональной решеткой, после низкотемпературных отжигов ($T < 500^\circ\text{C}$) становятся неоднородными. Отжики при $T < 500^\circ\text{C}$ приводят к выделению второй фазы $\text{FeSe}_{2.8}$ (рисунок 1). В зависимости от концентрации атомов интеркаланта в матрице, а также от температуры отжига вторая фаза $\text{FeSe}_{2.8}$ может находиться в двух структурных модификациях: пирита (кубическая сингония, пр. группа $\text{Pa}\bar{3}$), либо марказита (орторомбическая сингония, пр. группа Pnnm). Для составов $y \leq 0.33$ отмечено, что концентрация второй фазы после низкотемпературного отжига тем выше, чем ниже содержание железа в основной фазе. Для соединения $\text{Fe}_{0.33}\text{TiSe}_2$, в котором атомы железа находятся в упорядоченном состоянии, концентрация второй фазы не превышает 3%. При содержании Fe $y \geq 0.4$, т. е. при формировании цепочек атомов Fe выделение второй фазы является менее вероятным процессом и требует более высокой температуры. Можно предположить, что образцы, синтезированные при $T \sim 900^\circ\text{C}$ являются однофазными, но не однородными по составу, т. е. распределение атомов железа в щели между Se-Ti-Se трехслойными блоками не является среднестатистическим, а носит скорее кластерный характер. Двумерные кластеры железа в таких соединениях располагаются между двумя слоями селена. Если размеры кластеров не велики, а распределение кластеров в образце носит случайный характер, то очевидно, что их выявление рентгенографическими методами затруднено. Косвенным образом наличие кластеров в Fe_yTiSe_2 , сформированных внедренными атомами Fe, подтверждается данными магнитных измерений. Как отмечалось выше, в области невысоких концентраций $y < 0.25$, эти соединения проявляют свойства, типичные для спиновых и кластерных стекол [Баранов Н.В. и др., 2008]. Такие кластеры, по-видимому, и являются источниками (зародышами) образования фазы $\text{FeSe}_{2.8}$ при низкотемпературных отжигках. При увеличении температуры отжига выше 600°C фаза $\text{FeSe}_{2.8}$ становится неустойчивой и распадается. Повторный отжиг при $T = 800^\circ\text{C}$ возвращает систему в однофазное состояние. По результатам проведенных исследований нами построена диаграмма состояний системы Fe–TiSe₂, полученная методом закалок.

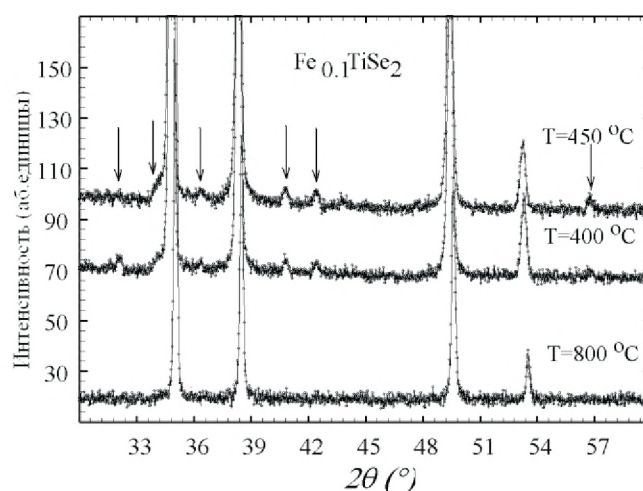


Рисунок 1 – Фрагменты дифрактограмм соединения $\text{Fe}_{0.1}\text{TiSe}_2$ полученные после отжига при разных температурах. Нижняя рентгенограмма – после отжига при $T = 800^\circ\text{C}$; средняя – после отжига при $T = 400^\circ\text{C}$; верхняя – после отжига при $T = 450^\circ\text{C}$; стрелками указана фаза $\text{FeSe}_{2.8}$.

К экспериментам по закалке образцов, отожженных при разных температурах, мы провели изучение фазового состава и особенностей структуры от метода охлаждения. Для этой цели образцы охлаждались до комнатной температуры либо со скоростью 3.5 град/мин (медленное охлаждение), либо со скоростью 470 град/мин (закалка). Установлено, что скорость охлаждения также влияет на физические свойства и кристаллическую структуру исследуемых материалов.

Следующим этапом работы являлось выявление принципиальной возможности получения однофазных образцов $\text{Fe}_y\text{TiSe}_{2-x}\text{S}_x$ с содержанием железа $y > 0.5$, определение основного магнитного состояния интеркалированных соединений в области высоких концентраций внедрённых атомов железа, а также выявление роли особенностей кристаллической структуры в установлении магнитного упорядочения в зависимости от степени порядка в подрешетках атомов халькогенов и 3d-металлов. Впервые были получены однофазные соединения составов $\text{Fe}_{0.66}\text{TiSeS}$, $\text{Fe}_{0.75}\text{TiSeS}$, $\text{Fe}_{0.66}\text{TiSe}_{0.5}\text{S}_{1.5}$, $\text{Fe}_{0.75}\text{TiSe}_{0.5}\text{S}_{1.5}$. Показано, что при $y > 0.5$ симметрия соединений понижается от гексагональной до моноклинной. Для всех составов наблюдается упорядочение атомов железа $3a_0a_02c_0$. Изученные составы имеют дальний антиферромагнитный порядок. Установлено, что свойства данных соединений сильно зависят от использованной методики отжига. Выявлено, что на температуру магнитного перехода в большой степени влияет порядок как в подсистеме интеркалированных атомов железа, так и в подрешетке халькогена, чем концентрация внедренных атомов. Показано, что атомы железа и вакансии в кристаллической структуре этих нестехиометрических соединений могут находиться в упорядоченном или разупорядоченном состояниях, образуя стабильные и метастабильные фазовые состояния. Вероятно, что метастабильные состояния наблюдаются в том случае, когда концентрация атомов железа в отдельных микрообластях значительно превосходит среднюю по образцу. Эти микрообласти можно рассматривать как некоторые области структурного включения другого соединения, с отличными от основного физическими свойствами.

Полученные в данной работе результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов синтеза новых нестехиометрических соединений и для целенаправленного синтеза получения веществ с заданными физическими свойствами.

Литература

1. *Katzke H., Toledano P., Depmeier W.* Phase transitions between polytypes and intralayer superstructures in transition metal dichalcogenides // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69. – P. 134111.
2. *Selezneva N.V., Baranov N.V., Pleshchev V.G., Mushnikov N.V., Maksimov V.I.* Magnetic state and properties of the $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ intercalation compound // *Physics of the Solid State.* – 2011. – V. 53, №2. – P. 329–336.
3. *Баранов Н.В., Плещев В.Г., Шерокалова Е.М., Селезнева Н.В., Волегов А.С.* Влияние замещения халькогена на характер магнитного упорядочения интеркалированных соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ // *Физика твердого тела.* – 2011. – Т. 53, вып. 4. – С. 654–659.
4. *Баранов Н.В., Плещев В.Г., Титов А.Н., Максимов В.И., Селезнёва Н.В., Шерокалова Е.М.* Квазидвумерные магнитные системы на основе интеркалированных дихалькогенидов титана // *Нанотехника.* – 2008. – № 3. – С. 15–30.
5. *Плещев В.Г., Топорова Н.В., Титов А.Н., Баранов Н.В.* Структура и физические свойства диселенида титана, интеркалированного никелем. // *Физ.Тверд.Тела.* – 2004. – Т. 46, вып.7. – С. 1153–1157.