

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ВЫСОКОИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$ *

Дихалькогениды титана TiX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) обладают слоистой гексагональной структурой типа CdI_2 , в которой трехслойные плотноупакованные блоки $X\text{-Ti-X}$ разделены Ван-дер-Ваальсовой щелью. Взаимодействие внутри блоков примерно в 100 раз больше, чем между ними, поэтому физические свойства таких соединений имеют квазидвумерный характер. Размер Ван-дер-Ваальсовых щелей позволяет внедрять (интеркалировать) в TiX_2 различные атомы, при этом диффузия происходит только в плоскости щелей, так что образуется моноатомный слой.

Интеркаляция переходных элементов M , обладающих незаполненными электронными оболочками, позволяет получать на базе дихалькогенидов титана соединения $M_x\text{TiX}_2$ ($x \leq 1$) с широким спектром физических явлений, интересных как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения. Ярким примером оказалась система интеркалатов $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$. В ней были обнаружены несоизмеримая антиферромагнитная структура, магнитные фазовые переходы типа спин-флип и спин-флоп, высокая коэрцитивная сила до 56 кЭ, а также магнито-резистивный эффект порядка 20–30 % [1].

Самым простым и доступным методом получения поликристаллических соединений $M_x\text{TiX}_2$ является метод твердофазных реакций в одну или в две стадии. Для синтеза соединений $M_x\text{TiX}_2$ с $x \geq 0,75$ обычно используют одну стадию: навеска готовится сразу из всех элементов, взятых в необходимых эквимольных пропорциях. Составы с малым содержанием интеркаланта ($x \leq 0,66$) принято готовить через прекурсор: сначала получают однородную матрицу TiX_2 , а затем внедряют в нее переходный металл [2].

* © Носовец В.С., Шерокалова Е. М., Селезнева Н.В., 2021

В представленной работе синтезированы высокоинтеркалированные соединения системы $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$ и исследована их кристаллическая структура. Для синтеза использовали классический твердофазный метод в одну и две стадии, а также модифицированный вариант в три стадии через прекурсор и промежуточное соединение $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$. На каждой стадии отжиг длился не менее 7 дней при температуре 800 °С. Нагрев шихты с чистой серой и селеном имел ступенчатый вид, чтобы предотвратить взрыв ампулы. Для аттестации полученных соединений использовали метод порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с медным анодом. Качественный фазовый анализ проводили при помощи картотеки рентгенограмм PDF-2. Структуру соединений уточняли методом Ритвельда в программном пакете Fullprof.

В результате показано, что даже после серии гомогенизационных отжигов однофазные соединения $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$ нельзя получить классическим способом ни в одну, ни в две стадии. При попытке получить по одностадийной методике синтеза соединения $\text{Fe}_{0,75}\text{TiS}_2$ на дифрактограмме обнаружены фазы $\text{Fe}_{0,4}\text{TiS}_2$, $\text{Fe}_{0,45}\text{TiS}_2$ и $\alpha\text{-Fe}$. Синтез в две стадии также не дал удовлетворительных результатов – в образцах присутствует $\alpha\text{-Fe}$. Решением проблемы оказалась модификация классического метода. Для этого в две стадии получают однофазный состав $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$, а затем повторно внедряют железо до $\text{Fe}_{0,75}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$.

Список литературы

1. Magnetic phase transitions, metastable states, and magnetic hysteresis in the antiferromagnetic compounds $\text{Fe}_{0,5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ / N. V. Baranov et al. // Physical Review B. – 2019. – V. 100. – P. 024430. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.024430.

2. Crystal structure, magnetic state and electrical resistivity of $\text{Fe}_{2/3}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$ as affected by anionic substitutions / N. V. Selezneva et al. // Mater. Res. Express. – 2017. – V. 4. – P. 106102. DOI: 10.1088/2053-1591/aa8eb7.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEUZ-2020-0054).