

Фазовая диаграмма и термодинамическое равновесие в системе Fe_xTiSe_2

© Е.Г. Шкварина, В.А. Цурин, А.Н. Титов, С.Г. Титова, О.М. Федорова

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: Alexander.titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 26 июля 2011 г.)

Уточнена фазовая диаграмма методом закалок, фазовый состав контролировался методом ЯГР-спектроскопии. Экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими представлениями о связи фазовой диаграммы с характером химической связи. Показано, что система существенно неквазибинарна вследствие обмена по селену между выделившимся железом и решеткой-матрицей.

Работа частично поддержана Минобрнауки (Госконтракт № 16.518.11.7032), грантом РФФИ № 09-03 00053-а и программой фундаментальных исследований президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ (проект № 09-П2-1005 УрО РАН).

1. Введение

Как показано в работе [1], в системе Fe_xTiSe_2 наблюдается деинтеркаляция железа при нагреве, обусловленная термическим уширением примесной зоны гибридных $Fe3d/Ti3d$ -состояний, температурная зависимость энергии связи которых совпадает с характерной для поляронов [2,3]. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) удалось идентифицировать структуру и состав выделений [1]. Оказалось, что выделение металлического железа приводит к захвату свободного халькогена, образующегося вследствие диссоциации Fe_xTiSe_2 . Однако метод ПЭМ, позволяя надежно установить природу выделений, не позволяет количественно определить их содержание. Последнее же совершенно необходимо для построения полноценной фазовой диаграммы. С другой стороны, использование в качестве интеркаланта такого металла как Fe открывает возможность применения метода ЯГР-спектроскопии для количественного определения доли железа, находящегося в различных состояниях: в виде растворенного в решетке Fe_xTiSe_2 и выделившегося в виде различных форм. Суммируя эту информацию, можно рассчитывать получить данные о температурной зависимости ширины поляронной зоны, что крайне трудно сделать другими методами.

Поэтому мы предприняли систематическое исследование положения границы равновесия Fe/Fe_xTiSe_2 на плоскости содержание железа (x) — температура (T).

2. Эксперимент

Предварительные наблюдения показали, что времена достижения равновесного или, по крайней мере, стационарного состояния образцов Fe_xTiSe_2 занимает несколько суток. Поэтому нам пришлось отказаться от методов измерений, предусматривающих наличие динамическо-

го вакуума, поскольку выдержка материала в таких условиях способна приводить к заметному изменению содержания халькогена и, следовательно, самоинтеркаляции титана. Мы использовали метод закалок образцов, отожженных в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах. Такие условия обеспечивают замкнутую атмосферу так, что изменение содержания Se в Fe_xTiSe_2 если и происходит, то только за счет взаимодействия выделившегося Fe с насыщенным паром Se над поверхностью Fe_xTiSe_2 .

Поскольку выделения в решетке Fe_xTiSe_2 наблюдались в форме $FeSe_x$, то это указывает на невозможность пренебрежения обменом по Se между выделившимся Fe и основной фазой Fe_xTiSe_2 . Тогда следует ожидать, что увеличение содержания выделившегося железа будет приводить к большему обеднению селеном основной фазы. Чтобы учесть этот эффект мы использовали четыре исходных состава Fe_xTiSe_2 с $x = 0.25, 0.33, 0.40$ и 0.50 . Составы исходных образцов задавались по навеске. Это вызвано чрезвычайно высокой ошибкой определения элементного состава поликристаллических образцов методом спектрального анализа на микроскопе JEOL-733. Монокристаллические же образцы, состав которых может быть определен этим методом, имеют слишком малый объем для получения хороших ЯГР-спектральных и рентгенодифракционных данных.

Заранее приготовленные образцы перечисленных составов разделялись на 8 частей, каждая из которых помещалась в отдельную вакуумированную до 10^{-5} Торр кварцевую ампулу. Затем весь массив ампул отжигался в течение недели при температуре 900°C , совпадающей с температурой синтеза материала. После этого ампулы подвергали закалке в воде. Затем ампулы по одной из каждого состава отжигали в течение недели при температурах от 200 до 800°C с шагом в 100°C и последующей закалкой до комнатной температуры. Таким образом, удалось приготовить образцы Fe/Fe_xTiSe_2 ,

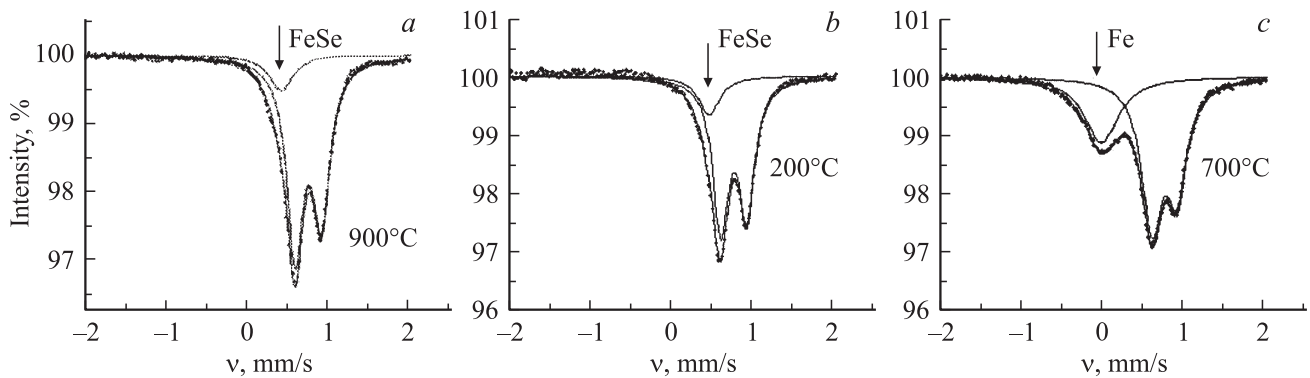


Рис. 1. ЯГР-спектры образцов $\text{Fe}_{0.33}\text{TiSe}_2$ сразу после синтеза (а) и закаленных от 200 (б) и 700°C (с).

равновесные при заданной температуре и различном содержании железа.

Мессбауэровская диагностика образцов проводилась с использованием спектрометра МС-2201 электродинамического типа. Мессбауэровские спектры снимались в геометрии поглощения с использованием резонансного детектора при комнатной температуре. Источником γ -излучения служил изотоп $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ активностью 50 мКи. Математическая обработка экспериментальных спектров осуществлялась с помощью программного комплекса MS TOOL. Калибровка спектров проводилась по нитропруссиду натрия ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и α -Fe. В качестве эталонов использовали приготовленные фазы β - и δ -FeSe. Эталонные фазы синтезировали из элементов ампульным методом и аттестовывали рентгенографически по совпадению с эталонными рентгенограммами PDF-2 (Release 2008 RDB 2.0804). ЯГР-спектры эталонных фаз сравнивали со спектрами образцов для выявления их присутствия.

Рентгеновская аттестация образцов выполнялась в ЦКП „Урал-М“ в ИМЕТ УрО РАН на дифрактометре XRD 7000 Shimadzu.

3. Результаты и обсуждение

Характерные спектры ЯГР для материала сразу после синтеза и материалов, в которых произошло выделение железа в форме Fe, FeSe показаны на рис. 1. Доля железа в каждом из состояний определялась по соотношению площадей пиков, относящихся к различным фазам. Это позволяет построить содержание железа x в Fe_xTiSe_2 как функцию температуры закалки. На рис. 2 приведены экспериментальные точки, соответствующие равновесному содержанию железа в твердом растворе Fe_xTiSe_2 . Хорошо видно, что нагрев приводит к уменьшению содержания железа в Fe_xTiSe_2 вплоть до температуры $T_d \approx 900^\circ\text{C}$, при которой происходит полное обратное растворение железа до заданного при синтезе состава. В отличие от опубликованной в [1] схематической фазовой диаграммы, граница равновесия Fe/Fe $_x$ TiSe $_2$ на плоскости T – x не вогнута, а выпукла. Увеличение

содержания железа в исходном образце приводит к значительному сдвигу границы равновесия в область больших концентраций железа (рис. 3). Очевидно, что это обстоятельство можно связать с влиянием избыточного титана, образующегося при захвате селена выделившимся металлическим железом. Поскольку фазу, формирующуюся при захвате элементарным железом селена, удалось идентифицировать, можно рассчитать и количество селена, потерянное исходной фазой при таком процессе. Это позволяет определить содержание избыточного титана, интеркалирующегося при распаде системы Fe/Fe $_x$ TiSe $_2$. Как показывают спектры ЯГРС, содержание избыточного титана зависит от температуры отжига и колеблется в пределах 0–4 mol.%. Поскольку Ti в TiSe $_2$ находится в состоянии 4+, то такой уровень легирования эквивалентен 16 mol.% одновалентного металла, например меди. Как показано в [4], такой уровень легирования значительно сдвигает уровень Ферми

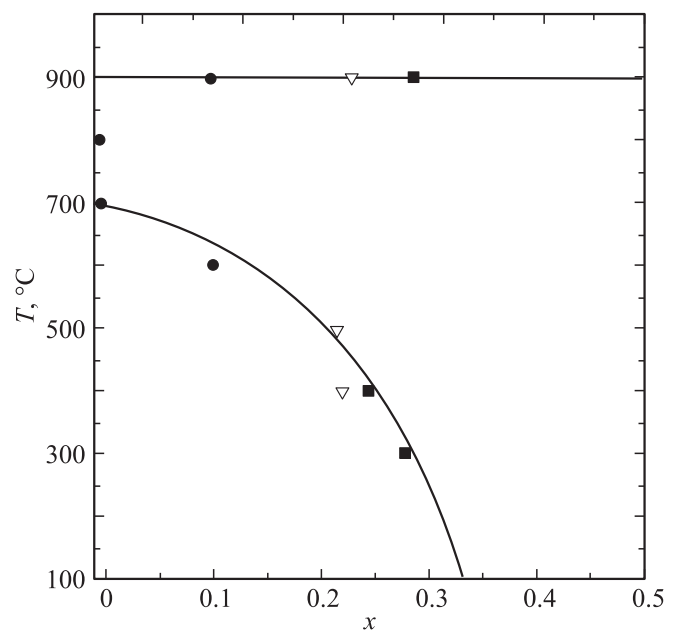


Рис. 2. Диаграмма состояний системы Fe_xTiSe_2 .

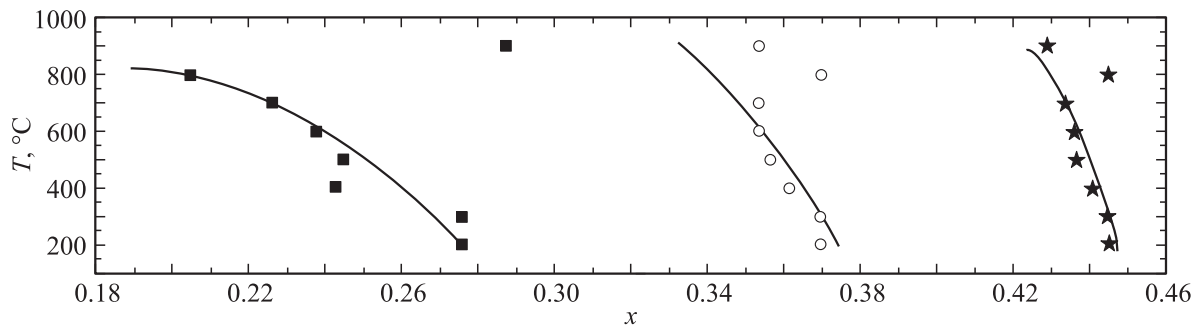


Рис. 3. Границы растворимости железа в $TiSe_2$ для образцов с различным исходным содержанием железа: квадраты — $Fe_{0.25}TiSe_2$; кружки — $Fe_{0.4}TiSe_2$; звездочки — $Fe_{0.5}TiSe_2$.

и стабилизирует однородное состояние. По-видимому, именно это обстоятельство определяет не только изменение положения границы Fe/Fe_xTiSe_2 , но и ее форму. Как видно из рис. 3, увеличение содержания железа в исходном образце приводит к уменьшению наклона границы. Следовательно, увеличение содержания избыточного титана приводит к уменьшению площади области сосуществования Fe_xTiSe_2 и продуктов его распада на плоскости $x-T$, так что в пределе высокой концентрации Ti эффект распада должен вовсе исчезать. Очевидно, что это связано с донорным легированием из-за переноса электронов от избыточного титана в зону проводимости Fe_xTiSe_2 и, следовательно, с повышением энергии Ферми. Такой процесс эквивалентен увеличению энергии связи примесной поляронной $Fe3d/Ti3d$ -зоны, температурная эволюция которой и приводит, согласно модели [2], к распаду однородного состояния. Таким образом, наблюдаемая зависимость формы и положения границы равновесия Fe/Fe_xTiSe_2 ясно показывает, что эф-

фект распада наблюдается только в случае достаточной близости примесной поляронной зоны к уровню Ферми.

Другим экспериментальным фактом, показывающим взаимосвязь роста энергии Ферми вследствие самоинтеркаляции титаном и увеличения энергии связи примесных состояний $Ti3d_{zz}/Fe3d_{zz}$, является величина изомерного сдвига, определенная по ЯГР-спектрам (рис. 4). Из рисунка видно, что с ростом исходного содержания железа в решетке увеличивается химический сдвиг, по-видимому, вследствие увеличения концентрации электронов проводимости из-за самоинтеркаляции титаном.

4. Заключение

Методом закалок в работе построена граница равновесия твердого раствора Fe_xTiSe_2 с продуктами его распада. Показана взаимосвязь устойчивости твердого раствора с химической связью.

Список литературы

- [1] А.Н. Титов, Е.Г. Галиева, О.В. Антонова. ФТТ **52**, 6, 1172 (2009).
- [2] Ю.А. Фирсов. Поляроны. Наука, М. (1975). 423 с.
- [3] N.F. Mott, E.A. Davis. Electron Processes in Non-Crystalline Materials. Clarendon Press. Oxford (1979). 582 p.
- [4] А.А. Титов, А.Н. Титов, О.В. Бушкова, В.А. Цурин. ФТТ **52**, 2, 1472 (2010).

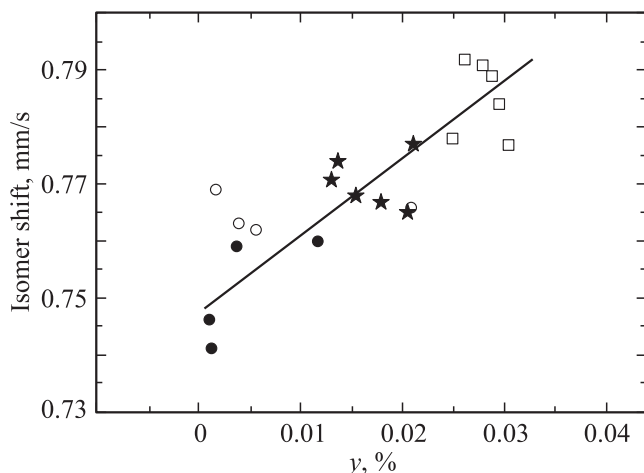


Рис. 4. Величина изомерного сдвига в зависимости от концентрации сверхстехиометрического титана в ван-дер-ваальсовой шели. Темные кружки — образцы серии $Fe_{0.25-\delta}Ti_{1+y}Se_2$, светлые кружки — $Fe_{0.33-\delta}Ti_{1+y}Se_2$, звездочки — $Fe_{0.4-\delta}Ti_{1+y}Se_2$, квадраты — $Fe_{0.5-\delta}Ti_{1+y}Se_2$.