

Неравновесный фазовый переход в закаленных образцах $\text{Fe}_{0.1}\text{TiTe}_2$

© А.Н. Титов, Т.Б. Попова, С.Г. Титова*

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

*Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
620016 Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.titov@usu.ru

(Поступила в окончательном виде 11 мая 1998 г.)

Исследовано влияние термообработки образцов $\text{Fe}_{0.1}\text{TiTe}_2$ на возникновение эффекта термически индуцированной "левитации". Сделано предположение, что наиболее вероятной причиной этого явления служат незатухающие флуктуации электрического заряда на поверхности частиц материала при неравновесном фазовом переходе.

Новые интеркалатные соединения на основе дихалькогенидов титана $M_x\text{TiX}_2$ ($M = \text{Ag}, \text{Fe}, \text{Co}$; $X = \text{Se}, \text{Te}$) обнаруживают ряд необычных фазовых переходов, сопровождающихся изменением типа проводимости от металлического до активационного [1–4]. Особый интерес вызывает обнаруженное в этих материалах явление индуцированной нагревом "левитации" [5], наблюдаемое как непрерывное движение (прыжки, покачивание, вращение вокруг своей оси, зависание без опоры на стенки ампулы) частиц этих материалов внутри откачанной ампулы в интервале температур 100–500°C. Движение кристаллов при фазовых переходах не является уникальным и наблюдалось ранее во многих материалах (см., например, [6]). Традиционно такое поведение объясняется резким изменением размеров кристаллов при мартенситном переходе или фазовом превращении, связанным с эффектом Яна-Теллера. Однако в случае $M_x\text{TiX}_2$ это объяснение неубедительно, поскольку движение кристаллов этих материалов наблюдается в широком интервале температур и не ограничено по времени. В работе [5] было высказано предположение о двух возможных причинах "левитации": флуктуации размеров кристаллов из-за возникновения и распада ковалентных комплексов $\text{Ti}-M-\text{Ti}$ или флуктуации электростатического поверхностного заряда из-за пирозлектрического эффекта. Предположение о пирозлектрическом эффекте кажется малоубедительным из-за высокой проводимости данных материалов (1–100 S/cm). Настоящая работа посвящена исследованию типичного "левитирующего" материала $\text{Fe}_{0.1}\text{TiTe}_2$ для получения дополнительной информации об этом необычном явлении.

Образцы $\text{Fe}_{0.1}\text{TiTe}_2$ были приготовлены термической интеркалацией карбонильного порошкового железа, восстановленного в атмосфере водорода, в предварительно полученный ампульным синтезом из элементов TiTe_2 (Ti — чистота 99.95%; Te — чистота не хуже 99.5%). Температура синтеза TiTe_2 составляла 950°C, в то время как температура интеркалирования — 800°C. Более низкую температуру интеркалирования по сравнению с температурой синтеза TiTe_2 использовали для предотвращения перемешивания атомов титана и железа, наблюдавшегося, например, для системы Fe_xTiSe_2 [7].

Фазовый состав образцов контролировали рентгенографически при комнатной температуре (ДРОН-УМ-1, CuK_α -излучение). Температурную зависимость параметров кристаллической решетки определяли на образцах, закаленных от соответствующих температур. Точность определения периодов элементарной ячейки составляла $\Delta a/a = 3 \cdot 10^{-4}$; $\Delta c/c = 5 \cdot 10^{-4}$. Проводимость σ измеряли четырехзондовым методом на холоднопрессованных образцах прямоугольной формы. Методика эксперимента детально описана в [8].

Фазовые переходы фиксировали с помощью дифференциального термического анализа (DTA), совмещенного с термогравиметрическим анализом (TG). Измерения проводили на дериватографе Q-1500 в динамическом режиме со скоростью нагрева 5 K/min на порошкообразных образцах $\text{Fe}_{0.1}\text{TiTe}_2$. Рентгенографически однофазные образцы массой ~ 1 г были помещены в пирексовые вакуумированные специальные ампулы небольших размеров, пригодные для установки на дериватографический подвес. Это позволило избежать не только окисления образцов на воздухе, но и изменения состава образца в ходе исследований, а также выполнить все дериватографические измерения данного состава на одних и тех же образцах и избежать погрешностей, связанных с неточностью определения состава при исследовании влияния на фазовое состояние различной термообработки. Для стандартизации исходного состояния перед каждой закалкой образец нагревали до 550°C, выдерживали при этой температуре около часа и медленно охлаждадали вместе с печью в течение примерно шести часов. Для закалки ампулу с образцом помещали в печь, нагретую до соответствующей температуры, выдерживали при этой температуре 10 минут, а затем извлекали и принудительно охлаждадали в струе воздуха с распыленными каплями воды со скоростью ~ 30 K/s.

Основные экспериментальные результаты представлены на рис. 1–4. Хорошо видно, что на DTA-кривой образца, закаленного от 350°, наблюдается эндотермический эффект при температуре 67°C, отсутствующий при других термообработках (рис. 1). Этот эффект может свидетельствовать о фазовом переходе 1-го рода с тепловой переходом 4.8 kJ/mol. На TG-зависимости этого образца

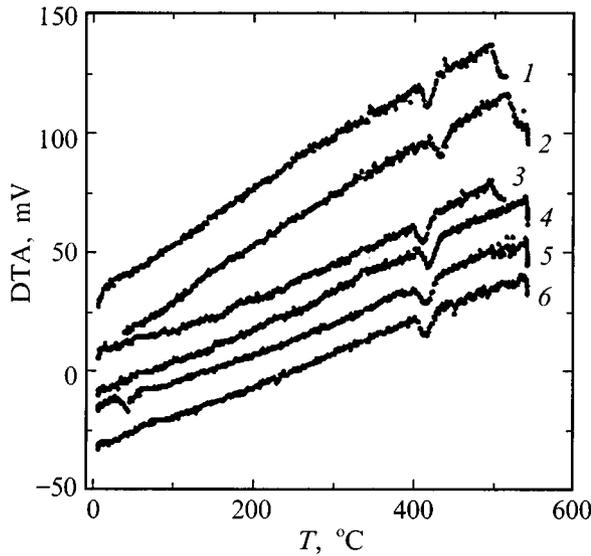


Рис. 1. Температурные зависимости DTA-сигнала для $Fe_{0.1}TiTe_2$, подвергнутого различным термообработкам: 1 — медленное охлаждение; 2 — закалка от $600^\circ C$; 3 — закалка от $550^\circ C$; 4 — закалка от $450^\circ C$; 5 — закалка от $350^\circ C$; 6 — выдержка при $350^\circ C$ в течение недели и затем закалка стандартным способом.

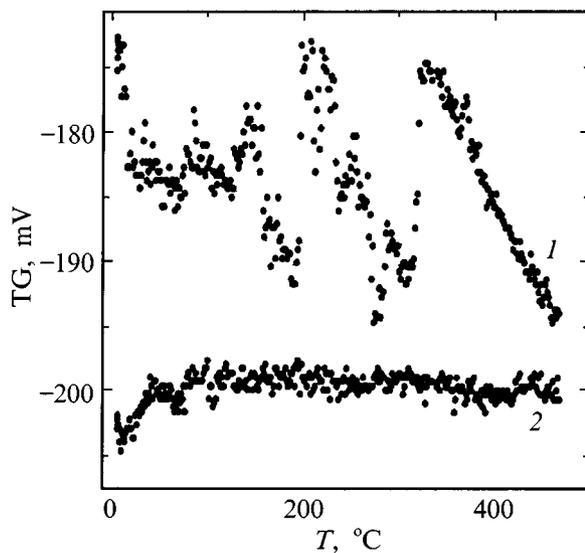


Рис. 2. Типичные зависимости показаний весов дериватографа (TG-сигнал) для "левитирующего" (1) и обычного (2) образцов.

выше температуры эндотермического эффекта, и вплоть до $450^\circ C$ наблюдался большой разброс в показаниях дериватографических весов (рис. 2). Эта нестабильность TG-сигнала отсутствовала при использовании образцов, закаленных от других температур, и фиксировалась каждый раз только при закалке от $350^\circ C$. Полагаем, что к такому аномальному поведению TG-сигнала может привести только подвижность частиц образца, поскольку всякое их перемещение (даже хаотическое) будет

приводить к изменению момента силы, действующей со стороны образца на дериватографический подвес. Таким образом, термогравиметрическую кривую можно рассматривать как способ регистрации явления движения частиц в интервале температур.

Зависимость кристаллографических параметров образцов $Fe_{0.1}TiTe_2$, закаленных от различных температур (рис. 3), показывает отсутствие заметных изменений в этом температурном интервале. Следовательно, предположение об электростатической природе "левитации" кажется более оправданным, нежели скачкообразное изменение объема. Для проверки этого предположения монокристаллы $Fe_{0.1}TiTe_2$, приготовленные в соответствии с методикой, описанной в [5], были помещены в ампулу, часть дна которой была покрыта хорошо проводящей танталовой фольгой. При нагревании движение кристаллов наблюдалось только над изолирующей поверхностью ампулы, над проводящей поверхностью движение отсутствовало. Это позволяет объяснить "левитацию" как результат взаимодействия флуктуаций поверхностного заряда частицы материала с индуцированным зарядом диэлектрической подложки. Для проверки этого предположения были проведены измерения электрического заряда на гранях (001) монокристалла $Fe_{0.1}TiTe_2$ при нагревании. Для этого измеряли величину тока при коротком замыкании проводников, присоединенных к различным граням кристалла, а также непосредственно определяли потенциал граней. Точность измерения составила $1 \mu A$ и $1 \mu V$ соответственно. Оба метода не зафиксировали появления постоянного поверхностного заряда.

По-видимому, для образования макроскопических поверхностных зарядов необходимо наличие сегнетоэлектрических доменов, перестройка которых при изменении температуры и может приводить к флуктуациям неполностью скомпенсированного заряда. Такое объяснение однако может быть согласовано с достаточно высокой проводимостью $Fe_{0.1}TiTe_2$ (рис. 4) только при

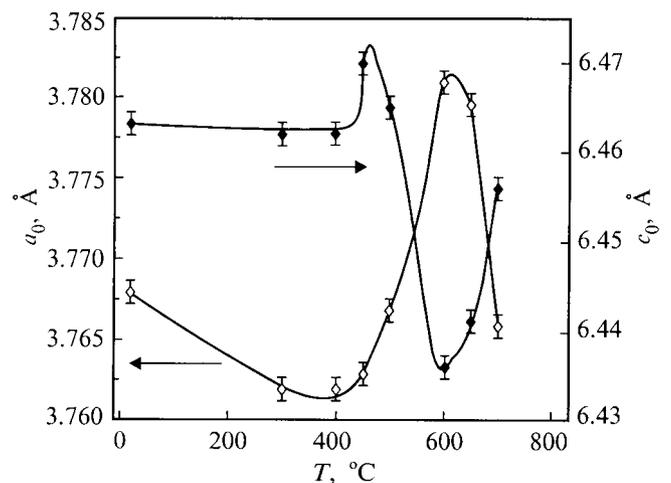


Рис. 3. Значения кристаллографических параметров гексагональной решетки $Fe_{0.1}TiTe_2$ для закаленных образцов как функция температуры закалки.

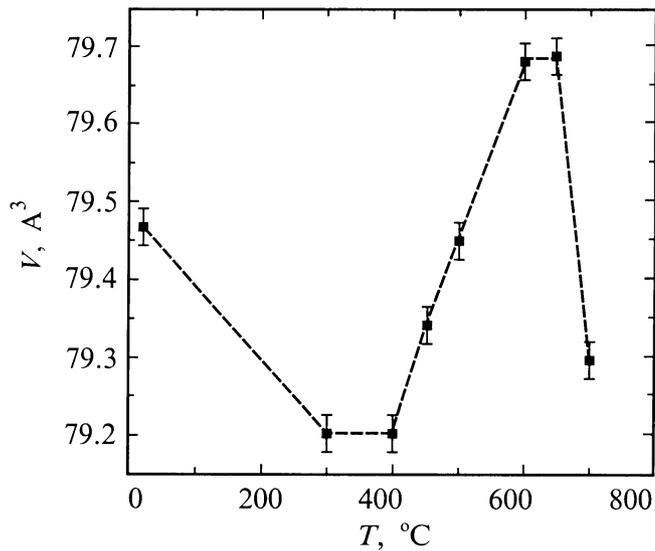


Рис. 4. Объем элементарной ячейки $\text{Fe}_{0.1}\text{TiTe}_2$, рассчитанный по значениям кристаллографических параметров, как функция температуры закалки.

дополнительном предположении о высокой анизотропии электрических свойств.

Возможность возникновения состояния с флуктуациями (переключениями) доменов была недавно теоретически рассмотрена в работе [9]. Авторы этой работы показали, что подобная ситуация может наблюдаться вблизи точки фазового перехода от высокосимметричной фазы к искаженной, обладающей двухъямным потенциалом. При этом микроскопическая смесь зародышей этих фаз обладает трехъямным потенциалом.

Сохранение вида рентгенограммы при закалке образцов указывает на отсутствие фаз, возникающих или распадающихся при закалке. Можно предположить, что такие фазы присутствуют как фрагменты с малой корреляционной длиной, и вследствие этого недоступны рентгеновскому анализу. Уменьшение параметра c_0 при внедрении железа в TiTe_2 [10] и одновременное уменьшение проводимости [5] указывает на то, что интеркаляция приводит к образованию ковалентных центров Ti-Fe-Ti , стягивающих слои решетки-матрицы. Эта ситуация наблюдалась во многих соединениях $M_x\text{TiX}_2$ ($M = \text{Ag, Ti, Fe, Co, Ni; X = Se, Te}$) [10–12]. Активационная температурная зависимость проводимости медленно охлажденного образца (рис. 5) указывает на то, что все электроны, внесенные с железом, локализованы на центрах Ti-Fe-Ti . Учитывая, что в Fe_xTiTe_2 железо находится в двухвалентном состоянии [10], такой центр в приближении ионной связи можно описать как $\text{Ti}^{+3}\text{-Fe}^{+2}\text{-Ti}^{+3}$. Можно предположить, что при нагревании эти центры распадаются, выбрасывая в зону проводимости свободные электроны. Увеличение проводимости с ростом температуры хорошо согласуется с этим предположением. Однако отсутствие увеличения параметра c_0 ,

и даже некоторое уменьшение объема элементарной ячейки при нагревании свидетельствуют, что распад идет не по схеме $\text{Ti}^{+3}\text{-Fe-Ti}^{+3} \rightarrow \text{Ti}^{+4}\text{-Fe-Ti}^{+4} + 2e$ (e — свободный электрон), а по схеме $\text{Ti}^{+3}\text{-Fe-Ti}^{+3} \rightarrow \text{Ti}^{+3}\text{-Fe-Ti}^{+4} + 1e$, что приводит к сохранению ковалентных связей, стягивающих слои решетки-матрицы. Очевидно, что центру $\text{Ti}^{+3}\text{-Fe-Ti}^{+3}$ ("2"), так же как и центру $\text{Ti}^{+4}\text{-Fe-Ti}^{+4}$ ("0"), соответствует одноямный потенциал, в то время как центру $\text{Ti}^{+3}\text{-Fe-Ti}^{+4}$ ("1") отвечает двухъямный потенциал. Таким образом, смесь областей кристаллической решетки, в которых доминируют центры "1" и "2", может удовлетворять условиям существования флуктуаций доменов [9]. При этом видно, что центр "1" обладает дипольным моментом, ориентированным вдоль нормали к базисной плоскости решетки. Причиной объединения центров в домены может служить минимизация энергии упругих искажений решетки, связанных с каждым видом центров. То обстоятельство, что закаленные образцы обладают более высокой проводимостью по сравнению с медленно охлажденным (равновесным) образцом, может свидетельствовать, что закалка фиксирует состояние образца со смесью центров, оставляя часть электронов свободными. По-видимому, процесс распада центров связан с кинетическими затруднениями и достижение равновесного состояния требует длительного времени. Действительно, образцы, выдержанные в течение недели при температуре 350°C демонстрировали отсутствие "левитации" (см. рис. 1). В работе [9] было показано, что флуктуации могут возникнуть только в очень узком диапазоне значений параметров взаимодействия. В результате неравновесного процесса такие условия,

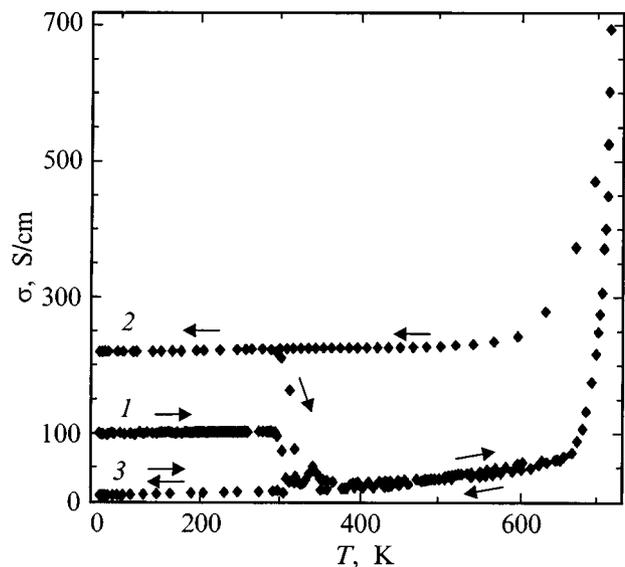


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости $\text{Fe}_{0.1}\text{TiTe}_2$ для образца после различных термообработок: 1 — закалка от 300°C ; 2 — быстрое охлаждение (динамический режим) от 450°C ; 3 — медленное охлаждение. Направление изменения температуры показано стрелками рядом с каждой кривой.

по-видимому, создаются в части закаливаемого образца. На схожесть результатов закалки от всех температур ниже 600° указывает одинаковый наклон температурных зависимостей ДТА-сигнала, свидетельствующий о близкой величине теплоемкости этих образцов. Таким образом, температура 350°C , закалка от которой приводит к "левитации", не является характерной; при данном режиме закалки авторам удалось реализовать условия флуктуаций доменов.

При всех видах термообработки характерной особенностью ДТА-кривых является наличие эндотермического эффекта при 440°C , величина которого несколько различается при различных температурах закалки и составляет менее 1 J/g . Температура этого эффекта близка к температуре плавления теллура, который может выделяться в качестве примеси в процессе термообработки. Такой тепловой эффект может быть обусловлен присутствием $\sim 5\text{ wt.}\%$ теллура. Эта примесь не была выявлена рентгенографическими исследованиями, зато они показали увеличение объема элементарной ячейки образцов $Fe_{0.1}TiTe_2$, закаленных от температур выше 440°C , что говорит о возможной связи этого эндоэффекта с фазовым превращением в самом $Fe_{0.1}TiTe_2$.

В заключение авторы благодарят Х.М. Биккина и А.С. Москвина за полезное обсуждение результатов и их интерпретации, а также проф. П.Г. Брюса и д-ра Дж. Т. С. Ирвина (университет Сент-Эндрюс) за информационную поддержку.

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-33615а).

Список литературы

- [1] А.Н. Титов. ФТТ **38**, 10, 3126 (1996).
- [2] А.Н. Титов. Неорган. материалы **33**, 5, 534 (1997).
- [3] A.N. Titov, S.G. Titova. J. Alloys Comp. **256**, 13 (1997).
- [4] В.Г. Плещёв, А.Н. Титов, А.В. Куранов. ФТТ **39**, 10, 1618 (1997).
- [5] А.Н. Титов. ФММ **81**, 6, 75 (1996).
- [6] O. Grottaz, F. Kubel, H. Schmid. J. Mater. Chem. **7**, 1, 143 (1997).
- [7] G. Galvarin, J.R. Gavarrì, M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. Revue Phys. Appl. **22**, 10, 1131 (1987).
- [8] Л.С. Красавин, М.В. Спицын, А.В. Титов. ФТТ **39**, 1, 61 (1997).
- [9] В.С. Вихнин, О.А. Зайцев. ФТТ **39**, 3, 547 (1997).
- [10] В.Г. Плещёв, А.Н. Титов, С.Г. Титова, А.В. Куранов. Неорган. материалы **33**, 11 (1997).
- [11] О.У. Панкратова, Л.Е. Григорьева, Р.А. Звинчук, А.В. Суворов. ЖНХ **38**, 4, 410 (1993).
- [12] Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouanjianou, M. Danot, J. Rouxel. J. Solid State Chem. **17**, 1, 9 (1976).