

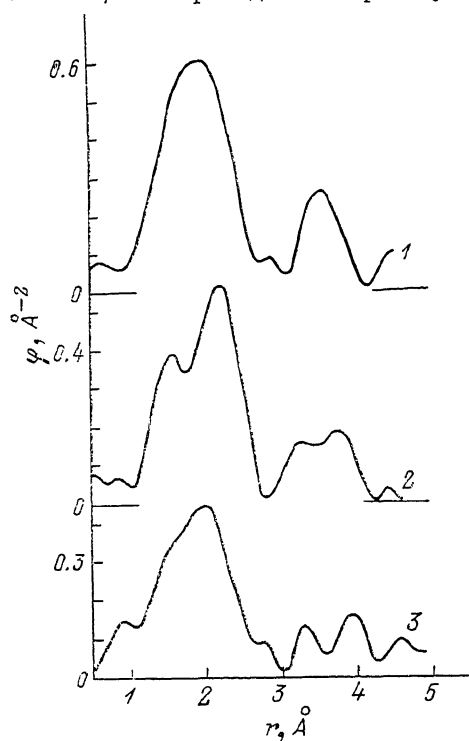
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА КООРДИНАЦИИ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В СОЕДИНЕНИЯХ ВНЕДРЕНИЯ ДИСУЛЬФИДА ТИТАНА С ЖЕЛЕЗОМ И ЛИТИЕМ МЕТОДОМ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

А. Т. Шуваев, Б. Ю. Хельмер, Ф. М. Овсянников,
А. С. Голубь, Ю. Н. Новиков, М. Е. Вольпин

Дисульфиды переходных металлов BS_2 ($B=Ti, Nb, Mo$) и соединения внедрения на их основе представляют интерес для использования в качестве смазок, катодов в малогабаритных источниках тока и катализаторов [1]. Свойства этих материалов обусловлены их слоистой структурой. BS_2 состоят из чередующихся, связанных ван-дер-ваальсовыми (ВдВ) силами, трехслойных пакетов $S-B-S$. Между пакетами могут внедряться металлы, что приводит к переносу электронной плотности между интер-

калатами и матрицей и сопровождается изменением периода решетки. При этом существенным является тип координации внедренных атомов с атомами серы матрицы. В дисульфиде титана (1Т-политип) в ВдВ-щели имеются вакансии с октаэдрическим (О) и тетраэдрическим (Т) расположением атомов серы. Число вакансий соответствует формуле $O_1T_2TiS_2$.

В настоящей работе для изучения координации атомов железа в тройном соединении $Li_{0.77}Fe_{0.15}TiS_2$ применен новый метод структурных исследований — EXAFS-спектроскопия, — позволяющий определять межатомные расстояния и координационные числа атомов в веществах, не обладаю-



Модули Фурье-трансформанты EXAFS-спектров железа в соединениях $Fe_{0.15}TiS_2$ (1) и $Li_{0.77}Fe_{0.15}TiS_2$ (2). 3 — $Li_{0.77}Fe_{0.15}TiS_2$ после выдержки на воздухе.

щих дальним порядком [2]. EXAFS-спектры Fe исследованы нами на лабораторном спектрометре на базе ДРОН-3 [3] в образцах $Fe_{0.15}TiS_2$ (1), $Li_{0.77}Fe_{0.15}TiS_2$ (2) и в образце (3), который представляет собой выдержанный длительное время на воздухе образец 2. Энергетическое разрешение в области EXAFS К-края железа не хуже 3 эВ. Обработка спектров проводилась традиционными методами [2] на микро-ЭВМ ДВК-2М с использованием комплекса программ, разработанного В. Л. Крайзманом и А. С. Мирмилштейном.

На рисунке представлены модули Фурье-трансформант (ФТ) EXAFS-спектров указанных образцов. Первый максимум ФТ соединения 1 соответствует связям атома Fe с шестью атомами серы, которые возникают при заполнении атомами железа О-пустот в ВдВ-щели. Обращает на себя внимание большая ширина указанного максимума, которая, как и в ра-

Таблица 1

Положения r и амплитуда φ максимумов огибающей ФТ EXAFS-спектров Fe в соединениях внедрения TiS_2

Соединение	$r, \text{Å}$	$\varphi, \text{Å}^{-2}$	$R, \text{Å}$
$\text{Fe}_{0.15}\text{TiS}_2$ (1)	1.94	0.60	2.47
	3.52	0.25	
$\text{Li}_{0.77}\text{Fe}_{0.15}\text{TiS}_2$ (2)	1.53	0.38	2.06
	2.15	0.56	2.68
	3.27	0.16	
	3.72	0.19	
(3)	2.01	0.45	2.54
	3.27	0.13	
	3.86	0.16	

боте [4], объясняется статистическим распределением положений атомов металла вдоль оси c в ВдВ-щели (при рентгеноструктурном исследовании в соединении с $x=0.15$ суперрешетка не наблюдается [5]). Положение указанного максимума должно соответствовать расстоянию от геометрического центра О-пустоты до ближайших атомов серы. В табл. 1 приведены параметры (r и φ) ФТ исследованных соединений. Величина фазовой поправки, полученная как разность рассчитанного расстояния $R=2.47 \text{ Å}$ и положения r отвечающего ему пика ФТ в соединении 1, равна 0.53 Å . Как видно из этого рисунка, форма модуля ФТ при переходе к соединению 2 претерпевает существенные изменения, что свидетельствует о значительном влиянии атомов Li, внедренных в $\text{Fe}_{0.15}\text{TiS}_2$, на характер координации атомов Fe в пространстве ВдВ-щели. Оба максимума ФТ при переходе от $\text{Fe}_{0.15}\text{TiS}_2$ к $\text{Li}_{0.77}\text{Fe}_{0.15}\text{TiS}_2$ расщепляются, причем положения их соответствуют расстояниям R , равным 2.06 и 2.68 Å . Это может указывать на присутствие атомов Fe с различной координацией. Помимо этого, зарегистрировано уменьшение энергии K -края поглощения Fe на 3 эВ в соединении 2 по сравнению с 1, что свидетельствует об уменьшении степени окисления атомов железа. Изменение степени окисления и способность координации было отмечено в [6] при заполнении атомами Cu последовательно О-пустот в TiS_2 , а затем с ростом концентрации Cu—Т-пустот. Такая последовательность заполнения связана с большей высотой барьера проникновения атомов в Т-пустоты, нежели в О-пустоты ВдВ-щели.

Данные для расчета модельных межатомных расстояний Fe—S в О- и Т-пустотах в соединениях 1 и 2 приведены в табл. 2. Оценка распределения изменения параметра решетки c (Δc) между сэндвичем h_S и ВдВ-щелью h_c проведена на основании данных работ [7, 8]. При внедрении Li

Таблица 2

Параметры решетки a и c в соединениях внедрения дисульфида Ti и оценки изменений толщин сэндвича Δh_S и ван-дер-ваальсовой щели Δh_c

Соединение	a	c	h_S	h_c	Δc	Δh_S	Δh_c
	Å						
TiS_2	3.407 [8]	5.696 [8]	2.848	2.848			
$\text{Li}_{1.0}\text{TiS}_2$	3.46 [5]	6.19 [5]	2.86	3.33	0.49	0.01	0.48
$\text{Li}_{0.77}\text{Fe}_{0.15}\text{TiS}_2$	3.46 [5]	6.11 [5]	2.85	3.26	0.41	0.005	0.41
$\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_2$	3.422 [9]	5.712 [9]	2.852	2.860	0.016	0.004	0.012

(табл. 2) высота щели h_g увеличивается на 0.4 \AA , что существенно уменьшает порог проникновения атомов Fe в T-пустоты. Приведенные соображения позволяют предположить, что при внедрении Li часть атомов Fe, занимавшая в $\text{Fe}_{0.15}\text{TiS}_2$ O-пустоты, переходит в T-пустоты.

Расстояние от атомов Fe до шести атомов серы в O-пустоте в соединении 2 получается равным 2.58 \AA , что на 0.1 \AA меньше экспериментального значения, отвечающего положению второго пика ФТ. Первый максимум ФТ отвечает связи $R=2.06 \text{ \AA}$ (табл. 1). Такое расстояние может реализоваться, если атом Fe располагается в T-пустоте на 0.2 \AA ниже ее геометрического центра, так что расстояние до вершины тетраэдра оказывается равным 2.61 \AA . Согласно предложенной модели, максимум с $r=2.15 \text{ \AA}$ (табл. 1) в соединении 2 отвечает трем координационным сферам: 6S (2.58 \AA), 1S (2.61 \AA) и 3 атомам Ti на расстоянии 2.88 \AA от атомов Fe в T-пустотах, что и объясняет разницу в 0.1 \AA экспериментального расстояния от расчетного. Построение модельного EXAFS-спектра и его Фурье-анализ в предположении о смешанной T- и O-координации атомов Fe в соединении 2 дают хорошее согласие с экспериментальным результатом при следующем соотношении типов координации: $\sim 40\%$ атомов Fe располагается в T-пустотах, остальные локализованы в центрах O-пустот.

На рисунке приведена ФТ образца 3. Среднее расстояние до атомов Fe, определенное по положению доминирующего максимума, получается равным 2.54 \AA . Такое расстояние может реализоваться при O-координации Fe в ВдВ-щели и уменьшении h_g , что в свою очередь позволяет утверждать: атомы Li при хранении образца на воздухе выходят из межслоевого пространства. В работе [5] также установлено уменьшение межплоскостного расстояния c в аналогичных условиях.

Л и т е р а т у р а

- [1] Friend R., Ioffe A. // Adv. in Phys. 1987. V. 36. N 1. P. 1—94.
- [2] Боровский И. Б., Ведринский Р. В., Крайзман В. Л. // УФН. 1986. Т. 149. № 2. С. 275—292.
- [3] Шуваев А. Т., Хельмер Б. Ю., Любезнова Т. А. и др. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. № 8. С. 1471—1475.
- [4] Tulke W., Haensel R., Rabe P. // Phys. St. Sol. (a). 1983. V. 78. N 2. P. 539—542.
- [5] Голубь А. С., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1987. № 3. С. 478—482.
- [6] Dagluhardt D., Rabe P., Haeusel R. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 95. N 2. P. 439—442.
- [7] Whittingham M. S. // Prog. Sol. St. Chem. 1978. V. 12. P. 41—47.
- [8] Chianelli R. R., Scanlon G. C., Thompson A. H. // Mat. Res. Bull. 1975. V. 10. P. 1379—1382.
- [9] Takahashi T., Gamada O. G. // Sol. St. Chem. 1973. V. 7. N 1. P. 25—29.

Ростовский-на-Дону государственный
университет
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
25 июля 1988 г.

ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕГО ДАВЛЕНИЯ НА МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ В МОНОКРИСТАЛЛЕ ГАДОЛИНИЯ

С. А. Никитин Р. В. Бездушный

В настоящей работе была поставлена задача исследования влияния всестороннего давления на намагниченность монокристалла гадолиния ($\Delta\sigma$ -эффект). Магнитная анизотропия гадолиния намного меньше, чем