

УДК 546.683+546.72+546.24+544.015.3

Мадар Л.А.¹, асп.; Філеп М.Й.¹, к.х.н, н.с.; Сабов М.Ю.¹, к.х.н., доц.;
Соломон А.М.², к.ф.-м.н., с.н.с.

ТРИАНГУЛЯЦІЯ СИСТЕМИ Tl-Fe-Te

¹Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет»,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46, e-mail: mfilep23@mail.ru

²Інститут електронної фізики НАН України, 88017, м. Ужгород,
вул. Університетська, 21

Вступ. Спінтроніка викликає значний інтерес можливостями практичного застосування, що пов'язано з багатofункціональністю приладів на її основі (дозволяє сумістити функції накопичувача інформації, детектора для зчитування, логічного аналізатора і комутатора) та їх високою швидкістю реагування. Реалізація цих приладів вимагає нових матеріалів, що поєднують у собі як напівпровідникові, так і магнітні властивості. Такими матеріалами являються складні халькогеніди, що містять d-метали.

Експериментальна частина. Сплави системи Tl-Fe-Te одержували із елементарних компонентів (вміст основного компоненту не менше 99.99 мас.%) у вакуумованих кварцових ампулах (10^{-3} Па). Синтез сплавів всередині системи Tl-Fe-Te здійснювали прямим одотемпературним методом із елементарних та попередньо синтезованих бінарних і тернарних сполук. Максимальна температура синтезу складала 1200 К, витримка зразків при максимальній температурі становила 24 год. Відпал зразків проводився при температурі 400 К протягом 168 год, загартовування здійснювали у льодяну воду.

Одержані зразки досліджували методами диференційного термічного аналізу (ДТА, комбінована хромель-алюмелева термopара) та рентгенівського фазового аналізу (РФА, дифрактометр ДРОН-4.07, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр).

Результати та їх обговорення. Аналіз літературних даних, щодо фізико-хімічної взаємодії у потрійній системі Tl-Fe-Te показав, що у даній системі існують лише одна бінарна (Tl_2Te) [1, 2] та тернарна (TlFeTe_2) [3, 4] сполуки з конгруентним характером плавлення. В той же час існує

чотири бінарні (TlTe [1, 2], Tl_2Te_3 [1, 2], $\text{FeTe}_{0.9}$ [5], FeTe_2 [5]) та одна тернарна фази TlFe_3Te_3 [6], які володіють інконгруентним характером плавлення та існують у широкому температурному інтервалі.

Згідно [3, 4], сполука TlFeTe_2 утворюється на перерізі TlTe-FeTe , володіє конгруентним типом плавлення (853 К). Між FeTe та TlFeTe_2 існує евтектика з координатами 41 мол.% TlTe , 813 К [3]. Однак, авторами [4] вказується, що ліквідус системи TlTe-FeTe утворюється областями первинної кристалізації фаз Tl_2Te , TlFeTe_2 та FeTe . Сполука TlFeTe_2 кристалізується у моноклінній сингонії, ПГ C2/m з параметрами елементарної комірки: $a=11.84 \text{ \AA}$, $b=5.43 \text{ \AA}$, $c=6.96 \text{ \AA}$, $\beta=117.87^\circ$ [3, 4]. Фаза TlFe_3Te_3 плавиться інконгруентно при 968 К та кристалізується у гексагональній сингонії, ПГ $\text{R}\bar{6}_3/\text{m}$, параметри елементарної гратки становлять $a=9.350 \text{ \AA}$, $c=4.2230 \text{ \AA}$, $Z=2$ [6].

Зважаючи на те, що FeTe є перитектичною бертолідною фазою і стехіометричному складу 1:1 відповідає двофазна область ($\text{FeTe}_{0.9}+\text{FeTe}_2$), а також інконгруентний характер плавлення TlTe та $\text{FeTe}_{0.9}$, то квазібінарність перерізу TlTe-FeTe є не можливою.

Враховуючи неоднозначність та відсутність літературних даних, щодо характеру плавлення тернарних фаз TlFeTe_2 та TlFe_3Te_3 , вирішено провести дослідження даних зразків методами ДТА та РФА.

На кривій нагріву ДТА TlFe_3Te_3 існує два ендотермічні ефекти при 979 та 1029 К. Дифрактограма TlFe_3Te_3 характеризується лише однією системою рефлексів, що відповідає гексагональній сингонії.

Крива нагріву ДТА $TlFeTe_2$ характеризується чотирма ендотермічними ефектами при 684, 777, 822 та 873 К. На дифрактограмі зразку, що відповідає складу $TlFeTe_2$, знайдено три системи рефлексів, які відповідають тетрагональній (Tl_2Te), ромбічній ($FeTe_2$) та гексагональній фазі ($TlFe_3Te_3$).

Аналіз отриманих даних вказує на інконгруентний характер плавлення фази $TlFe_3Te_3$. Існування фази $TlFeTe_2$ не підтверджено.

Згідно загальноприйнятих правил [7], при триангуляції враховуються лише сполуки з конгруентним характером плавлення. Але зважаючи на те, що фази з інконгруентним характером плавлення є стабільними нижче перитектичних температур, тому за цих умов перерізи на їх основі можуть бути квазібінарними. Сполуки, які розкладаються твердофазно, при триангуляції не враховувались, оскільки вони існують лише у вузькому температурному інтервалі.

Оскільки у літературі відсутні відомості, щодо системи $Tl-Fe$ вирішено провести дослідження фізико-хімічної взаємодії та побудувати діаграму стану системи $Tl-Fe$.

Гілки первинних виділень кристалів у системі $Tl-Fe$ перетинаються у точках нонваріантної евтектичної (рівноважний процес $L \leftrightarrow \beta-Tl + \alpha-Fe$, 97 мол.% Fe, 563 К) та метатектичної рівноваг (рівноважний процес $\gamma-Fe \leftrightarrow L + \alpha-Fe$, 11 мол.% Fe, 1147 К). На основі поліморфного перетворення Tl у системі проходить перитектоїдний процес $\beta-Tl \leftrightarrow \alpha-Tl + \alpha-Fe$ (2 мол.% Fe, 495 К). Передбачається також проходження метатектичного процесу $\delta-Fe \leftrightarrow L + \gamma-Fe$ при ~ 1660 К. Температура магнітного перетворення Fe, із збільшенням вмісту Tl , зменшується (1185–1034 К).

Область граничних твердих розчинів на основі елементарних Tl та Fe є незначною. Утворення проміжних бінарних фаз у системі $Tl-Fe$ не зафіксовано (рис. 1).

Враховуючи вище наведені літературні дані, згідно [7], кількість можливих квазібінарних перерізів становить один, а з врахуванням перитектичних фаз ($TlTe$, Tl_2Te_3 , $FeTe_{0,9}$, $FeTe_2$, $TlFe_3Te_3$) – вісім. Тому, було здійснено спробу виявлення можливих

квазібінарних перерізів та вторинних квазіпотрійних систем.

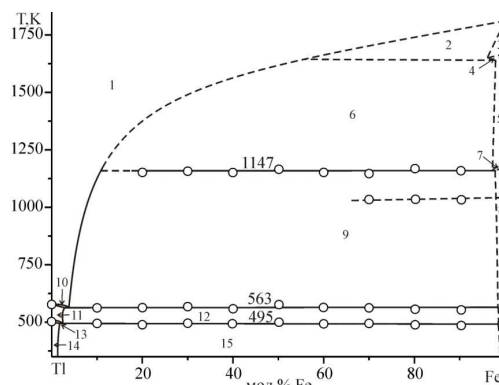


Рис. 1. Діаграма стану системи $Tl-Fe$.

- | | | |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1-L | 6-L+ $\gamma-Fe$ | 11- $\beta-Tl$ |
| 2-L+ $\delta-Fe$ | 7- $\gamma-Fe + \alpha-Fe$ | 12- $\beta-Tl + \alpha-Fe$ |
| 3- $\delta-Fe$ | 8- $\alpha-Fe$ | 13- $\beta-Tl + \alpha-Tl$ |
| 4- $\delta-Fe + \gamma-Fe$ | 9-L+ $\alpha-Fe$ | 14- $\alpha-Tl$ |
| 5- $\gamma-Fe$ | 10-L+ $\beta-Tl$ | 15- $\alpha-Tl + \alpha-Fe$ |

Квазібінарним, у всьому температурному інтервалі, повинен бути переріз $Fe-Tl_2Te$, єдиний, що утворений фазами з конгруентним характером плавлення. При температурі нижче 1073 К частково квазібінарним може бути переріз на основі $FeTe_{0,9}$, а нижче 873 К також і перерізи на основі $FeTe_2$ та $TlFe_3Te_3$. При температурі нижче 473 К, при триангуляції необхідно також враховувати фази $TlTe$ та Tl_2Te_3 .

Оскільки переріз $Fe-Tl_2Te$ є однозначно квазібінарним, він відділяє квазіпотрійну систему $Tl-Fe-Tl_2Te$ від $Tl_2Te-Fe-Te$, в якій будуть реалізуватись сім можливих частково квазібінарних перерізів потрійної системи $Tl-Fe-Te$ (рис. 2).

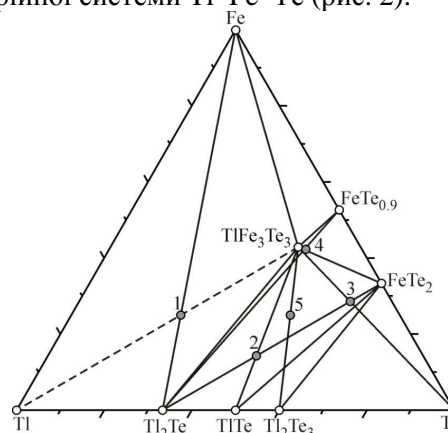


Рис. 2. Можливі квазібінарні та частково квазібінарні перерізи потрійної системи $Tl-Fe-Te$.

Для встановлення можливих частково квазібінарних перерізи потрійної системи Tl–Fe–Te та підтвердження квазібінарності перерізу Fe–Tl₂Te необхідно провести синтез та фазовий аналіз 4 точок, що лежать на перетині можливих квазібінарних перерізів (точки 1-4) та 1 точки, що лежить в області найбільшої інформативності (точка 5) (рис. 2).

Наявність на дифрактограмі досліджуваного зразка 1 двох систем рефлексів, що відповідають фазам Tl₂Te та α-Fe, підтверджує квазібінарність перерізу Fe–Tl₂Te.

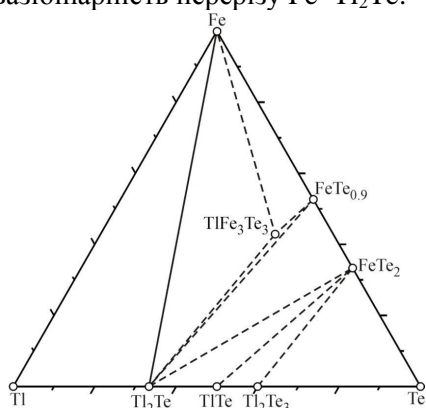


Рис. 3. Квазібінарні та частково квазібінарні перерізи потрійної системи Tl–Fe–Te.

На дифрактограмі досліджуваного зразка 4 знайдено дві системи рефлексів, що відповідають фазам Tl₂Te та FeTe_{0,9}.

Фазовий аналіз точки, що лежить в області найбільшої інформативності (точка 5) і відповідає складу 25 мол.% Tl, 25 мол.% Fe та 50 мол.% Te, вказує на те, що даний склад реалізується у квазіпотрійній системі Tl₂Te–FeTe₂–TlFe₃Te₃.

На дифрактограмах досліджуваних зразків 2 та 3 знайдено дві системи рефлексів, що відповідають фазам тетрагональній (Tl₂Te) та ромбічній фазам (FeTe₂).

В результаті проведеного дослідження, у потрійній системі Tl–Fe–Te, встановлено існування одного квазібінарного перерізу (Tl₂Te–Fe) та семи частково квазібінарних перерізів (Fe–TlFe₃Te₃, Tl₂Te–TlFe₃Te₃, FeTe_{0,9}–TlFe₃Te₃, Tl₂Te–FeTe_{0,9}, Tl₂Te–FeTe₂, TlTe–FeTe₂, Tl₂Te₃–FeTe₂) (рис.3).

Список використаних джерел

1. Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric Properties of the Thallium-Tellurium Binary Compounds. *Mater. Trans.* 2009, 50(7), 1582-1585.
2. Feutelais Y., Legendre B. Binary phase diagrams of tellurium and post-transitional elements (IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB). *Thermochim. Acta*, 1998, 314, 35-53.
3. Raghavan V. Fe-Te-Tl (Iron-Tellurium-Thallium). *J. Phase Equilib. and Diffusion*. 2004, 25(1), 96.
4. Kerimova E.M., Mustafaeva S.N., Jabbarly A.I., Sultanov G., Gasanov A.I., Kerimov R.N. New magnetic semiconductors on the base of TlB^{VI}MeB^{VI} systems (Me-Fe, Co, Ni, Mn; B-S, Se, Te). *Physics of spin in solids: materials, methods and applications*. 2004, 156, 195-206.
5. Okamoto H. The Fe-Te (Iron-Tellurium) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1990, 11(4), 371-376.
6. Klepp K, Boller H. Die Kristallstruktur von TlFe₃Te₃. *Monatsh. Chem.* 1979, 110, 677-684.
7. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги. Ужгород: ВАТ «Видавництво «Закарпаття», 2003. С. 212.

Стаття надійшла до редакції: 03.11.2015.

TRIANGULATION OF THE Tl–Fe–Te SYSTEM

Madar L.A., Filep M.J., Sabov M.Yu., Solomon A.M.

The triangulation of Tl–Fe–Te system was carried out. One quasibinary (Tl₂Te–Fe) and seven partially quasibinary systems (Fe–TlFe₃Te₃, Tl₂Te–TlFe₃Te₃, FeTe_{0,9}–TlFe₃Te₃, Tl₂Te–FeTe_{0,9}, Tl₂Te–FeTe₂, TlTe–FeTe₂, Tl₂Te₃–FeTe₂) were established. The phase diagram was constructed to Tl–Fe system, at first. It's belong to eutectic type, the coordinates of eutectic points are 97 mol.% Fe, 563 K. Only one ternary compound (TlFe₃Te₃) was found in the Tl–Fe–Te system.