

РП-74

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ТЕЛЛУРИДОВ $Fe_xTi_{1-x}Te_{1.45}$ В АТМОСФЕРЕ Ar И N_2

**Панкратова О.Ю.^а, Звинчук Р.А.^а, Суворов А.В.^а, Хатанпаа Т.^б, Козлов В.^б,
Лескела М.^б**

^а Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
Университетский пр.26, Петергоф, Санкт-Петербург, Россия, 198504,

^б Хельсинкский университет, Финляндия

E-mail: mtoop@mail.ru

Термическое поведение нестехиометрических теллуридов и селенидов титана в атмосфере Ar и N_2 принципиально различно. В целом, селениды значительно более стабильны, чем теллуриды. При температурах до $1000^\circ C$ в инертной атмосфере аргона теллуриды склонны к значительно большей термической диссоциации с выделением $TiTe_2$. С другой стороны, теллуриды оказываются более чувствительными к присутствию азота при высоких температурах, чем селениды. Для селено-теллуридов титана общие тенденции в обеих атмосферах сохраняются¹.

Целью данной работы было установление влияния природы 3d-переходного металла на термическое поведение теллуридов на примере нестехиометрических двойных теллуридов титана и железа $Fe_xTi_{1-x}Te_{1.45}$.

Прямым ампульным методом были синтезированы и исследованы методами РФА, рентгеновского флуоресцентного анализа и ^{57}Fe Мессбауэровской спектроскопии образцы состава $Fe_xTi_{1-x}Te_{1.45}$, где $x=0; 0.1; 0.2...1.0$. Установлено, что в исследуемом ряду теллуридов взаимное замещение железо-титан ограничено. В системе существуют четыре индивидуальные фазы: I (гексагональная, $0 < x < 0.4$), II (ортогексагональная сверхструктура, $x=0.5$), III (гексагональная сверхструктура, $0.5 < x < 0.6$), IV (гексагональная, $0.8 < x < 1.0$), в которых железо находится в трех состояниях: $Fe(+2)$ в симметричном окружении, $Fe(+2)$ в асимметричном окружении и $Fe(0)$ ².

Термическое поведение $Fe_xTi_{1-x}Te_{1.45}$ было систематически изучено методом термогравиметрического анализа (ТГА) на теллуридах состава $x = 0, 0.1, 0.4, 0.5, 0.8, 0.9, 1.0$ в атмосфере Ar и N_2 при нагревании от 25 до $1000^\circ C$ и охлаждении до $100^\circ C$.

В атмосфере Ar , где происходит только термическая диссоциация, теллурид железа проявляет большую стабильность по сравнению с теллуридом титана. Как в атмосфере Ar , так и N_2 в пределах областей гомогенности фаз I и IV с увеличением содержания железа термическая стабильность твердого раствора увеличивается. Кроме того, с увеличением содержания железа потеря массы при $800-1000^\circ C$ становится более значительной. Аномально минимальные потери массы среди двойных теллуридов наблюдаются для дискретной фазы II ($x=0.5$) в обеих атмосферах.

Повышенная термическая устойчивость фазы II может быть связана с особенностями сверхструктуры, где возможно существование связей металл-металл между атомами вертикальных слоев как это имеет место в фазе I. Таким образом, в структурах нестехиометрических халькогенидов наличие связей металл-металл, за счет образования которых происходит компенсация нестехиометрии, может приводить к повышению стабильности этих фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Шведской Королевской Академии Наук.

¹ Pankratova O.Yu. et al. *Thermochim. Acta.* 2005. 428(1-2), 91-94.

² Панкратова О.Ю. и др. *ЖОХ.* 2004, 74(11), 1761-1764.