

Magnetische Messungen an ternären Fe/Ni-Telluriden mit NiAs-Struktur

Peter Terzieff

Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 19. Juli 1977)

Magnetic Measurements on Ternary Fe/Ni-Tellurides With NiAs-Structure

The hexagonal NiAs-type phase in the ternary system Fe—Ni—Te was investigated by thermal, X-ray and susceptibility measurements from 100 up to 1000 K. The high temperature phase δ' -FeTe ($\approx \text{Fe}_2\text{Te}_3$), which is stable only above 520 °C was stabilized at lower temperatures by the partial substitution of iron by nickel. Alloys containing less iron than two thirds of the total metal amount were found to be stable even down to room temperature. Due to the continuous addition of iron the weak constant paramagnetism of δ -NiTe increased and became temperature dependent. The variation of the magnetic susceptibilities with temperature in specimens with a high iron content was indicative of magnetic interactions between iron atoms. It was concluded that at low temperatures Fe_2Te_3 exhibits an antiferromagnetic order which is destroyed somewhere between room temperature and 520 °C.

Der Paramagnetismus der binären NiAs-Phase δ' -FeTe ($\approx \text{Fe}_2\text{Te}_3$) wurde bereits von mehreren Autoren¹⁻³ untersucht. Die mangelhafte Übereinstimmung der einzelnen Ergebnisse ermöglichte keine eindeutige Interpretation für den Magnetismus dieser hexagonalen Hochtemperaturphase. Vorangegangene magnetische Untersuchungen¹ im System Fe—Te ergaben für mehrere Legierungen der Phase δ' -FeTe einen schwachen, leicht temperaturabhängigen Paramagnetismus, der übereinstimmend mit *Suchet* und *Serre*² als *Pauli*-Paramagnetismus interpretiert wurde. In beiden Fällen waren die Messungen ausschließlich auf den Bereich 100—300 K beschränkt. *Chiba*³ dagegen fand bei Suszeptibilitätsmessungen direkt im Stabilitätsbereich von Fe_2Te_3 (520 bis 790 °C) ein antiferromagnetisches Verhalten mit einer *Curie*-Konstanten von $C = 1,15$. Die zur Aufklärung dieser Widersprüche erforderlichen Messungen im dazwischenliegenden Bereich konnten nicht durchgeführt werden, da δ' -FeTe unterhalb 519 °C zerfällt⁴. Da die partielle Substitution von Eisen durch Nickel zur

Erweiterung des Stabilitätsbereiches von δ' -FeTe führt⁵, erschien es sinnvoll, die magnetischen Messungen auf den ternären NiAs-Bereich $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{Te}_{1+y}$ auszudehnen. Die vollständige Mischbarkeit der binären Komponenten δ' -FeTe und δ -NiTe wurde von *Røst* und *Akesson*⁶ röntgenographisch bereits bestätigt. Die magnetischen Eigenschaften der hexagonalen Ni-Telluride sind ebenfalls hinreichend bekannt⁷⁻¹².

Experimenteller Teil

Zur Herstellung der Legierungen wurde Eisenblech mit einer Reinheit von 99,9%, Nickelblech mit 99,99% (Ferrovac E, Vacuum Metals Corp., Syracuse, USA) und Tellur mit 99,9% (ASARCO, New York, USA) verwendet. Die Reinelemente wurden der erwünschten Zusammensetzung entsprechend genau eingewogen ($\pm 0,1$ mg), in evakuierbaren Quarzgefäßen mehrmals mit Ti-getettertem Argon gespült und schließlich unter einem Vak. von 10^{-4} bis 10^{-5} Torr abgeschmolzen. Die Einwaagen betrug etwa 1,5 g für die magnetischen Messungen und etwa 4 g für thermische Analysen. Die evakuierten Gemische wurden in senkrecht stehenden geregelten Rohröfen auf 1000°C erhitzt und nach 3 Tagen langsam ausgekühlt. Danach wurden die Proben fein gepulvert, wieder unter Vak. abgeschmolzen und bei 700°C zehn Tage homogenisiert. Die Phasenreinheit der in Eiswasser abgeschreckten Legierungen wurde durch Pulveraufnahmen sichergestellt. Zur weiteren Verwendung wurden die Proben in dem Verwendungszweck angepaßten Quarzampullen untergebracht und abermals unter Vak. abgeschmolzen. Die Suszeptibilitäten wurden auf einer magnetischen Waage bei den Feldstärken 3880, 6090 und 8030 Oe bestimmt. Als Eichsubstanz wurde *Mohrsches Salz* verwendet. Die Proben temperatur konnte unter Verwendung einer geeigneten Heiz- bzw. Kühlvorrichtung zwischen 100 und 1000 K variiert werden. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem an den Schmelzpunkten von Cd, Zn und Sb geeichten Thermoelement (Pallaplat, PtRh-AuPdPt). Die thermischen Analysen wurden mittels einer bereits genau beschriebenen¹³ DTA-Anordnung durchgeführt. Die Pulverdiagramme wurden in 57,29 mm *Debye-Scherrer*-Kameras mit Co-K_α -Strahlung aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Das Studium der magnetischen, thermischen und röntgenographischen Eigenschaften der ternären NiAs-Phase im System Fe—Ni—Te war ausschließlich auf den Schnitt $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Te}_{1,57}$ mit 61 At% Te beschränkt, wobei der Eisenanteil zwischen $0 \leq x \leq 1$ variiert wurde. Zur Ermittlung der Phasengrenzen wurden thermische Analysen an Proben verschiedener Zusammensetzung ($0,2 \leq x < 0,9$) durchgeführt; die Resultate sind in Tab. 1 zu finden. Die Liquidus- und Solidustemperaturen steigen zur Ni-reichen Seite hin kontinuierlich an und passen gut zu den Werten der rein binären Legierungen ($x = 0$, $x = 1$). So wurden in der Literatur als Liquidus- und Solidustemperatur von $\text{NiTe}_{1,57}$ bzw. $\text{FeTe}_{1,57}$ 886 und 848°C ¹⁴ bzw. 790 und 750°C ⁴ angegeben. Der für

$x = 0,90$ gefundene thermische Effekt bei 774°C sollte der im System FeTe bei 766°C ⁴ ablaufenden peritektischen Reaktion $\delta + L \cong \delta'$ entsprechen. Derselbe Effekt war für $x = 0,80$ nur noch undeutlich zu erkennen. Der Zerfall der binären Hochtemperaturphase δ' -FeTe entsprechend der Transformation $\delta' \cong \beta + \epsilon$ bei 519°C und die Phasengrenze zwischen δ' und $\delta' + \epsilon$, welche bei 61 At% Te bei etwa 540°C liegt⁴, werden durch den Austausch von Fe durch Ni zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Dies wurde bereits von *Stevens*⁵ festgestellt, jedoch nicht genauer untersucht. In der Fe-reichsten

Tabelle 1. *Thermische Effekte im ternären Schnitt* $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{Te}_{1,57}$ (61 At% Te)

Zusammensetzung, x	Liquidustemp., $^\circ\text{C}$	Solidustemp., $^\circ\text{C}$	andere Effekte, $^\circ\text{C}$
0*	886	848	—
0,2	855	815	—
0,4	829	791	—
0,5	814	779	—
0,6	804	767	—
0,7	796	764	297
0,8	794	757	402
0,9	792	749	774, 442, 416
1.0*	790	750	766, 540, 519

* Literaturwerte^{14,4}.

Legierung mit $x = 0,90$ wurden zwei thermische Effekte bei 442 und 416°C beobachtet, welche diesen beiden Phasenübergängen zugeordnet wurden. Für $x = 0,80$ und $x = 0,70$ konnte nur noch je ein thermischer Effekt bei 402 bzw. 297°C gefunden werden, während bei allen weiteren Proben mit $x < 0,6$ keine Anzeichen für einen Phasenzersfall feststellbar waren. Demnach ist anzunehmen, daß Legierungen mit einem Fe-Gehalt $x < x_0$ ($0,6 < x_0 < 0,7$) bis Raumtemperatur stabil sind. Weitere Hinweise für die genaue Lage von x_0 ergaben sich aus den Suszeptibilitätsmessungen, welche in Abb. 1 dargestellt sind. Für sämtliche Fe-arme Legierungen bis zu einem Fe-Gehalt von einschließlich $x = 0,5$ ergaben sich kontinuierlich verlaufende Suszeptibilitätskurven. Für $x = 0,67$ wurden bei 220 und 130°C Suszeptibilitäten gemessen, die deutlich unterhalb der für reine NiAs-Phase erwarteten Kurve lagen. Zusammenfassend ergibt sich, daß die ternäre NiAs-Phase $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{Te}_{1+y}$ zumindest im Schnitt mit 61 At% Te für $x < 0,67$ bis

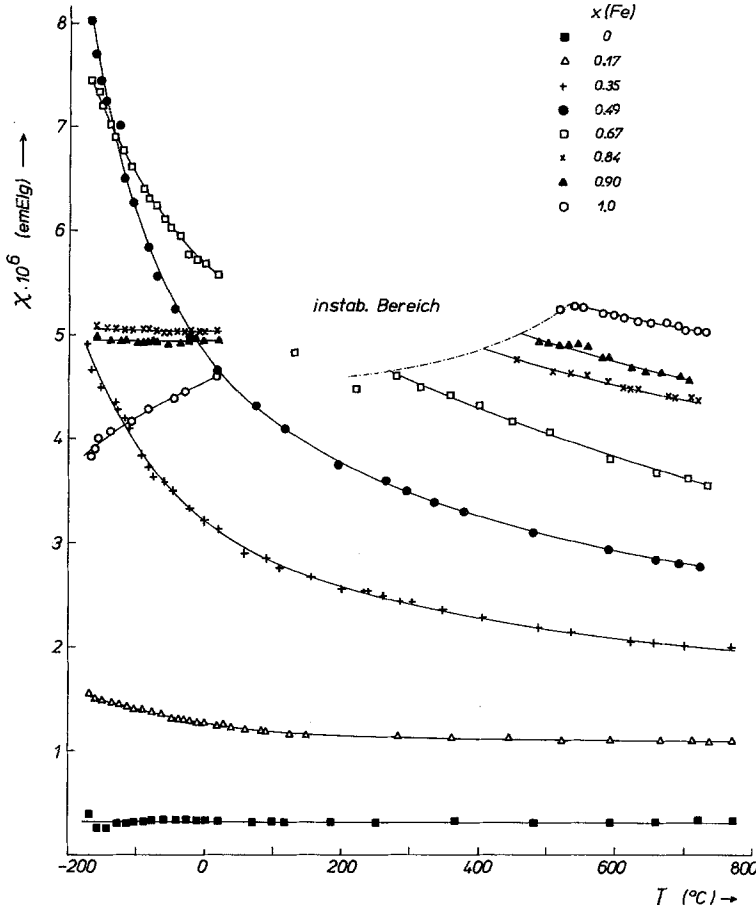


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Fe/Ni-Telluriden mit NiAs-Struktur im Schnitt $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{Te}_{1,57}$ (61 At% Te)

Raumtemperatur stabil ist. Die Auswirkung der Substitution von Ni durch Fe auf die magnetischen Suszeptibilitäten und deren Temperaturverhalten geht aus Abb. 1 deutlich hervor. Für das binäre Ni-Tellurid $\text{NiTe}_{1,51}$ wurde übereinstimmend mit den Literaturangaben⁷⁻¹³, insbesondere mit den Resultaten von Barstad¹⁰, ein schwacher konstanter Paramagnetismus ($0,32 \cdot 10^{-6} \text{ emE/g}$) gefunden. Die von Saut¹¹ und Vandenbempt et al.¹² angegebene starke Abnahme der Suszeptibilitäten unterhalb etwa 200 bzw. 130 K konnte nicht bestätigt werden. Der Einbau von Fe-Atomen in das Ni-Untergitter hat zunächst die Zunahme der Suszeptibilitäten und die damit verbundene Temperaturabhängigkeit zur Folge. Bei Proben, in denen mehr als zwei Drittel

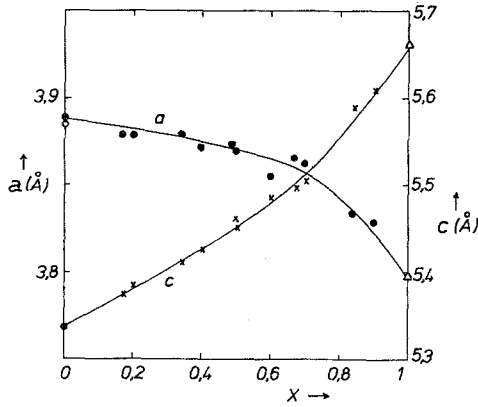


Abb. 2. Gitterkonstanten von Fe/Ni-Telluriden mit NiAs-Struktur im Schnitt $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{Te}_{1,57}$ (61 At% Te) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (\bullet , \times eigene Werte, Δ ... *Ipser et al.*⁴, \circ *Klepp und Komarek*¹⁴)

Tabelle 2. Gitterkonstanten von Fe/Ni-Telluriden mit NiAs-Struktur im Schnitt $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{Te}_{1,57}$ (61 At% Te).

Zusammensetzung, x	a , Å	c , Å	c/a
0	3,887	5,338	1,373
0,17	3,879	5,379	1,387
0,20	3,879	5,384	1,398
0,35	3,879	5,411	1,395
0,40	3,872	5,425	1,401
0,49	3,874	5,460	1,409
0,50	3,870	5,450	1,408
0,60	3,855	5,485	1,423
0,67	3,866	5,496	1,422
0,70	3,863	5,504	1,425
0,84	3,834	5,590	1,458
0,90	3,829	5,609	1,465

der Ni-Atome durch Fe ersetzt wurde ($x \geq 0,67$), machen sich bereits Fe-Fe-Wechselwirkungen bemerkbar, welche bei tiefen Temperaturen zur Abnahme der Suszeptibilität und außerdem zur Änderung des Temperaturverhaltens führen.

Im Zusammenhang damit ist erwähnenswert, daß die hexagonalen Gitterkonstanten a und c nicht linear zur Fe-reichen Seite hin ab- bzw. zunehmen (Tab. 2, Abb. 2). Sowohl für a als auch für c ist eine verstärkte Konzentrationsabhängigkeit im Fe-reichen Gebiet ab $x \geq 0,7$ feststellbar.

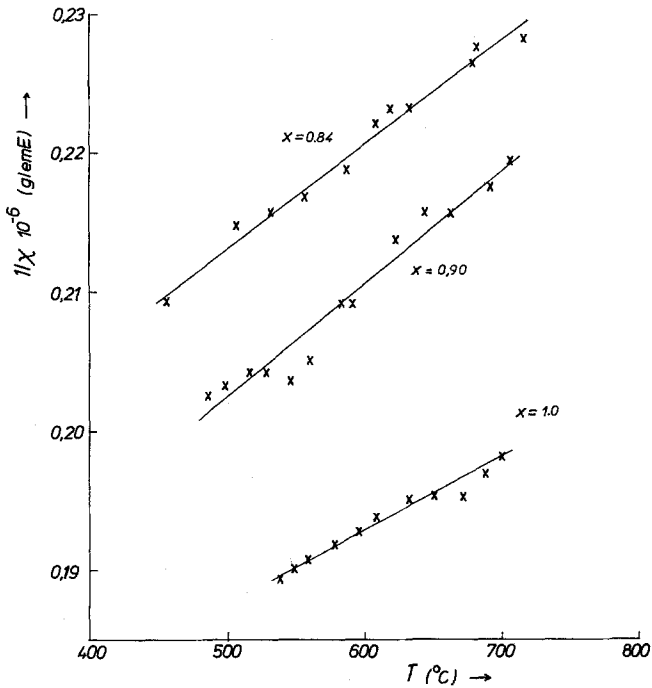


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität von Fe/Ni-Telluriden mit NiAs-Struktur im Schnitt $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{Te}_{1,57}$

Tabelle 3. Magnetische Daten von Fe/Ni-Telluriden mit NiAs-Struktur im Fe-nahen Bereich des Schnittes $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{Te}_{1,57}$ (61 At% Te)

Zusammensetzung x	Magnetisches Moment μ in μ_B	Zahl ungepaarter Elektronen. n	Suszeptibilität bei 20 °C χ_g 10^6 in emu/g
------------------------	---	-------------------------------------	---

0,84	5,66	4,74	5,03
0,90	5,34	4,43	4,94
1,00	6,15	5,23	4,60

Die reziproke Darstellung $1/\chi$ vs. T wurde auf Proben beschränkt, deren Suszeptibilitäten durch die annähernde Linearität zur $1/\chi$ und T gekennzeichnet waren (Abb. 3). Die aus den magnetischen Momenten berechnete Anzahl ungepaarter Elektronen (Tab. 3) entspricht annähernd den nach ionischer Beurteilung erwarteten fünf ungepaarten d -Elektronen von Fe^{3+} (d^5). Chiba³ erhielt für Fe_2Te_3 ein magnetisches

Moment von nur $3 \mu_B$. Die je nach Temperaturbereich unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten, welche sich zunächst durch bloßen Vergleich der Literaturdaten¹⁻³ ergeben hatte, konnte in dieser Arbeit bis ins Ternäre hinein bestätigt werden.

Angesichts sämtlicher vorliegender Ergebnisse erscheint es berechtigt, δ' -FeTe (Fe_2Te_3) als antiferromagnetisch zu bezeichnen, mit einem zwischen Raumtemperatur und etwa 520°C liegenden *Néel*punkt. *Chiba*³ vermutet ebenfalls antiferromagnetische Fe—Fe-Wechselwirkungen in Fe_2Te_3 . *Suchet* und *Serre*² erwähnen neben dem für die Interpretation ihrer Messungen bevorzugten *Pauli*-Paramagnetismus auch die Möglichkeit eines über 400 K liegenden *Néel*punktes. Der in dieser Arbeit unternommene Versuch, den vermuteten magnetischen Umwandlungspunkt durch Stabilisierung von δ' -FeTe auch tatsächlich meßbar zu machen, hatte keinen Erfolg. Es gelang zwar, diese Hochtemperaturphase durch ausreichende Substitution von Fe durch Ni bis Raumtemperatur zu stabilisieren, doch konnten in solchen Legierungen infolge der zu großen Verdünnung der Fe-Atome ($x \leq 0,67$) keine Anzeichen für Fe—Fe-Wechselwirkungen gefunden werden. Der endgültige Beweis für die antiferromagnetische Natur von δ' -FeTe könnte durch Neutronenbeugungsexperimente erbracht werden.

Herrn Prof. Dr. K. L. Komarek danke ich für das Verständnis und die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ K. L. Komarek und P. Terzieff, Mh. Chem. **106**, 145 (1975).
- ² J. Suchet und J. Serre, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **260**, 3890 (1965).
- ³ S. Chiba, J. Phys. Soc. Japan **10**, 837 (1955).
- ⁴ H. Ipser, K. L. Komarek und H. Mikler, Mh. Chem. **105**, 1322 (1974).
- ⁵ A. L. N. Stevels, Philips Res. Rep., Suppl. 9, (1969).
- ⁶ E. Røst und G. Åkesson, Acta Chem. Scand. **26**, 3663 (1972).
- ⁷ W. Klemm und N. Z. Fratini, Z. anorg. allgem. Chem. **251**, 222 (1943).
- ⁸ F. M. Galperin und T. M. Perckalina, Dokl. Akad. Nauk SSSR **69**, 19 (1949).
- ⁹ E. Uchida und H. Kondoh, J. Phys. Soc. Japan **11**, 21 (1956).
- ¹⁰ J. Barstad, F. Grønwald, E. Røst und E. Vestersjø, Acta Chem. Scand. **20**, 2865 (1966).
- ¹¹ G. Saut, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **263**, 1174 (1966).
- ¹² E. Vandembemt, L. Pauwels und K. De Clippeleir, Bull. Soc. Chim. Belges **80**, 283 (1971).
- ¹³ K. L. Komarek und K. Wessely, Mh. Chem. **103**, 896 (1972).
- ¹⁴ K. O. Klepp und K. L. Komarek, Mh. Chem. **103**, 934 (1972).