

ХАРАКТЕР ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $Tl_2Te-Nd_2Te_3$

С.З.ИМАМАЛИЕВА, Ф.М.САДЫГОВ, М.Б.БАБАНЛЫ

Методами физико-химического анализа (ДТА, МСА, РФА и измерение микротвердости) исследована система $Tl_2Te-Nd_2Te_3$ и построена диаграмма состояния. Установлено, что она является квазибинарным сечением тройной системы $Nd-Tl-Te$. В ней образуются три соединения Tl_9NdTe_6 , $Tl_6Nd_4Te_9$ и $Tl_4Nd_6Te_{11}$. Tl_9NdTe_6 плавится с открытым максимумом, кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 0,8820$, $c = 1,3022$ нм и образует непрерывный ряд α -твердых растворов с соединением Tl_2Te . Соединение $Tl_4Nd_6Te_{11}$ образуется по перитектической, а $Tl_6Nd_4Te_9$ - по перитектоидной реакциям при 1080 и 780, соответственно.

Известно существование ряда двухкатионных халькогенидов с участием таллия и переходных металлов. Вопрос фазообразования в системе $Nd-Tl-Te$ не изучен. Целью данной работы является изучение характера взаимодействия в тройной системе $Nd-Tl-Te$ по разрезу $Tl_2Te-Nd_2Te_3$ и определение возможности образования новых двухкатионных теллуридов таллия и неодима.

Исходные соединения системы Tl_2Te и Nd_2Te_3 плавятся конгруэнтно при 694 и 1933 К. Оба соединения имеют полупроводниковый характер проводимости с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 0,5$ эВ и $\Delta E = 0,8 \div 1,0$ эВ, соответственно [1-4].

Для синтеза сплавов использовали особо чистые элементы: теллур марки В-4, таллий – В-3, и неодим – металлический "Нм-0". Сплавы получали однотемпературным вертикальным методом синтеза из элементов Nd и Te в расчете на Nd_2Te_3 и лигатуры Tl_2Te в эвакуированных ($\sim 0,1$ Па) кварцевых ампулах при 1350-1400 К с последующим медленным охлаждением в режиме выключенной печи. Для достижения равновесного состояния сплавы до 60 мол.% Nd_2Te_3 подвергали гомогенному отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах при 600 К, а сплавы от 60 мол.% до Nd_2Te_3 при 1000 К в течение 200÷300 часов.

Исследования проводились комплексными методами физико-хими-

ческого анализа (ДТА, МСА, РФА и измерение микротвердости). Запись кривых нагревания сплавов осуществлялась на двухкоординатном самопишущем потенциометре Н-305/1 с помощью хромель-алюмелевой термопары и на термоанализаторе ВТА-987 с W – W/Re термопарой. Скорость нагрева сплавов составляла 9К/мин.

Результаты ДТА показывают, что все эффекты фазовых переходов имеют обратимый характер и поэтому на таблице 1 указаны только эффекты нагревания.

Сплавы до 65 мол.% Nd_2Te_3 компактные и шлифуются нормально, а сплавы с содержанием более 65 мол.% Nd_2Te_3 несколько хрупкие. Поэтому для шлифовки последних приготовили микрошлифы путем заливки крупинки сплавов эпоксидной смолой.

Микроструктуру полированных образцов исследовали на микроскопе марки МИМ-7. Микроскопические исследования показали, что сплавы составов 0 ÷ 10, 40, 60 мол.% Nd_2Te_3 однофазны, а остальные – двухфазны.

Микротвердость сплавов изучали на микротвердомере марки ПМТ-3 при нагрузке 10г. При этом получен ряд значений: 1450 ÷ 1550 МПа соответствует α - твердым растворам, 1330, 1130 МПа соответствуют микротвердости тройных фаз $Tl_4Nd_6Te_{11}$ и $Tl_6Nd_4Te_9$, а микротвердость Nd_2Te_3 определена равной 2460 МПа (табл.1).

Для проведения РФА снимали порошкограммы исходных веществ и некоторых сплавов системы на дифрактометре "ДРОН-2" на CuK_{α} -излучении с никелевым фильтром. Результаты расчета d_{α} и $I_{отн}$ приводятся в виде штрихрентгенограммы (рис.1). Как видно из рис.1, линии сплавов составов 10, 40, 60 мол.% Nd_2Te_3 отличны от линий исходных компонентов и друг от друга как по интенсивности, так и по значениям межплоскостных расстояний, что указывает на образование новых фаз состава Tl_9NdTe_6 , $Tl_4Nd_6Te_{11}$ и $Tl_6Nd_4Te_9$.

На основе результатов вышеуказанных методов построена диаграмма состояния системы $Tl_2Te - Nd_2Te_3$ (рис.2). Установлено, что система является квазибинарным сечением тройной системы Nd – Tl – Te. В системе образуется три соединения составов: Tl_9NdTe_6 (S_1), $Tl_6Nd_4Te_9$ (S_2) и $Tl_4Nd_6Te_{11}$ (S_3). Из них Tl_9NdTe_6 (S_1) образуется по дистектической реакции при 820 к, $Tl_4Nd_6Te_{11}$ (S_3) - по перитектической, а $Tl_6Nd_4Te_9$ (S_2) - перитектоидной реакциям

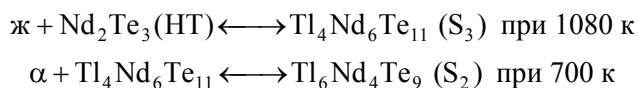


ТАБЛИЦА 1

РЕЗУЛЬТАТЫ ДТА, ИЗМЕРЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $Tl_2Te - Nd_2Te_3$

СОСТАВ, МОЛ.%		ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ НАГРЕВАНИЯ, Т, К	МИКРОТВЕРДОСТЬ, МПА			
Tl_2Te	Nd_2Te_3		α -фаза	S_2	S_3	Nd_2Te_3
100	0	698	1450	-	-	-
90	10	820	1550	-	-	-
80	20	700 780 810	1550	-	-	-
75	25	700 780	эвт.	-	-	-
70	30	700 780 900	не изм.	-	-	-
60	40	700 780 1000	"_"	1330	-	-
50	50	700 780 1080 1300	"_"	-	1130	-
40	60	1080 1400	"_"	-	1130	-
30	70	1080		-	1135	-
20	80	1080		-	1130	-
10	90	1080		-	-	2460
0	100	1933		-	-	2460

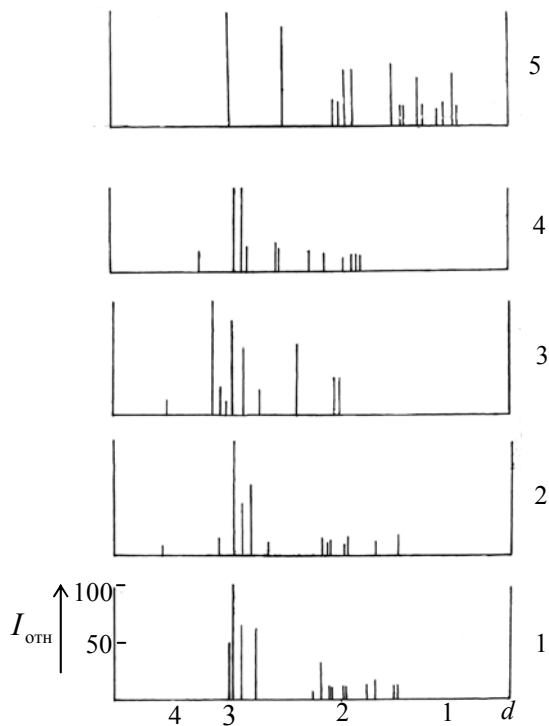


Рис 1. Штрихрентгенограммы системы $Tl_2Te - Nd_2Te_3$.
 1 – Tl_2Te [5], 2 – Tl_9NdTe_6 ,
 3 – $Tl_6Nd_4Te_9$, 4 – $Tl_4Nd_6Te_{11}$,
 5 – Nd_2Te_3 [6].

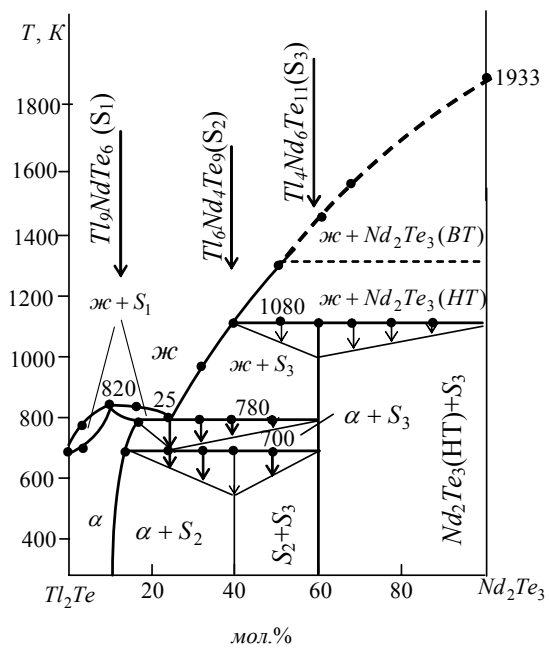


Рис.2. Фазовая диаграмма системы $Tl_2Te - Nd_2Te_3$.

Таблица 2

Данные РФА соединения Tl_9NdTe_6 .

№	2θ	$d_{\text{экс}}$	$Q_{\text{экс}} = \frac{1}{d^2} 10^4$	$Q_{\text{выч}} = \frac{1}{d^2} 10^4$	$\Delta Q = Q_{\text{выч}} - Q_{\text{экс}}$	I / I_0	hkl
1	23,540	3,776	701,24	701,71	-0,47	8	211
2	28,400	3,140	1014,18		-	12	не индиц.
3	30,540	2,924	1168,98	1173,48	-4,50	100	213
4	31,140	2,869	1214,22	1215,90	-1,68	48	301
5	32,140	2,782	1291,33	1285,47	5,85	64	310
6	34,370	2,607	1471,24	1474,30	-3,05	9	005
7	37,200	2,415	1714,61	-	-	9	не индиц.
8	40,800	2,209	2047,65	-	-	10	не индиц.
9	41,600	2,169	2125,21	2122,99	2,22	13	006
10	42,400	2,130	2203,94	2201,86	2,08	11	323
11	42,600	2,120	2223,73	2229,02	-5,29	10	314
12	43,270	2,089	2290,86	2292,64	-1,78	9	402
13	45,800	1,979	2551,79	2549,74	2,05	9	332
14	47,270	1,921	2708,72	-	-	13	не индиц.
15	49,900	1,826	2998,82	3000,31	-1,48	9	404
16	51,800	1,763	3215,50	3213,68	1,82	10	430
17	53,400	1,714	3402,32	3401,20 3403,81	1,12 -1,48	11	511 207
18	59,600	1,550	4162,33	4157,23	5,10	8	434
19	60,140	1537	4231,39	-	-	16	не индиц.

Соединение Tl_9NdTe_6 образует непрерывный ряд α -твердых растворов с Tl_2Te . Таким образом, граница α -твердых растворов простирается до 50 мол.% Nd_2Te_3 при 300 К и до 65 мол.% Nd_2Te_3 при температуре эвтектики. Эвтектика системы кристаллизуется при 25 мол.% Nd_2Te_3 и 780 К. Состав невариантной эвтектической точки и химический состав соединений $Tl_6Nd_4Te_9$ и $Tl_4Nd_6Te_{11}$ уточнен графическим путем построения треугольника Таммана

Анализ порошковых дифрактограмм показал, что соединение Tl_9NdTe_6 индицируется в тетрагональной сингонии (таблица 2).

Индицирование рентгенограмм, определение сингонии и параметров решетки проведены с помощью компьютерной программы "Powder 2". Установлено, что соединение Tl_9NdTe_6 кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 0,8820$; $c = 1,3022$ нм. Объем элементарной ячейки, состоящей из 4 формульных единиц ($Z = 4$) составляет $1,013 \text{ нм}^3$.

Рентгенограммы соединений $Tl_6Nd_4Te_9$ и $Tl_4Nd_6Te_{11}$ имеют более низкую сингонию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Медведева З.С. Халькогениды элементов III б подгруппы периодической системы. М.: Наука, 1968, 216с.
2. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975, 220с.
3. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1967, 182 с.
4. Садыгов Ф.М., Рустамов П.Г., Ильясов Т.М. – Ликвидус системы $Nd-Bi-Te$. – журнал неорганической химии, 1986, т.31, вып.12, с.1306-1309.
5. Powder Diffraction File № 22-1479
6. Powder Diffraction File №18-866

$Tl_2Te-Nd_2Te_3$ SISTEMİNDƏ FAZA ƏMƏLƏGƏLMƏNİN XARAKTERİ

S.Z.İMAMƏLİYEVƏ, F.M.SADİQOV, M.B. BABANLI

ANNOTASIYA

Fiziki-kimyəvi analizin kompleks üsulları ilə $Tl_2Te-Nd_2Te_3$ sistemi tədqiq edilmiş və hal diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, $Tl_2Te-Nd_2Te_3$ sistemi kvazibinardır. Sistemdə üç birləşmə əmələ gəlir: Tl_9NdTe_6 , $Tl_4Nd_6Te_{11}$ və $Tl_6Nd_4Te_9$. Açıq maksimumla əriyən Tl_9NdTe_6 birləşməsi Tl_2Te -lə qeyri-

məhdud bərk məhlul əmələ gətirir. $Tl_4Nd_6Te_{11}$ (1080 k) peritektik, $Tl_6Nd_4Te_9$ (700 k) isə peritektoid reaksiya ilə formalaşır və homogen sahələri yoxdur.

Tl_9NdTe_6 tetraqonal sinqoniyada kristallaşır və təyin edilmişdir ki, onun qəfəs parametrləri $a = 0,820$; $c = 1,3022$ nm- dir.

THE CHARACTER OF THE $Tl_2Te-Nd_2Te_3$ SYSTEM

S.Z.IMAMALIYEVA, F.M.SADIQOV, M.B.BABANLI

ABSTRACT

The $Tl_2Te-Nd_2Te_3$ system was investigated using a differential-thermal, microstructural and X-ray analyses, as well as, microhardness measurement. It was established, that this system is quasibinary section of the $Nd-Tl-Te$ system. In system three ternary compounds Tl_9NdTe_6 , $Tl_4Nd_6Te_{11}$ and $Tl_6Nd_4Te_9$ are formed. Compound Tl_9NdTe_6 is melted congruently and crystallized in tetragonal syngony with following parameters: $a = 0,820$; $c = 1,3022$ nm. This compound forms continuous line of α - solid solution with compound Tl_2Te . The $Tl_4Nd_6Te_{11}$ compound is formed on peritectic reaction at the 1080 K and the $Tl_6Nd_4Te_9$ is formed on peritectoid reaction at the 780 K.