

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $Tl_5Se_2Cl(Br)-Tl(TlSe)$

Д.М.БАБАНЛЫ, Г.З.ДЖАФАРОВА, Ю.А.ЮСИБОВ

Бакинский Государственный Университет

Представлены результаты исследования фазовых равновесий в системах $Tl_5Se_2Cl(Tl_5Se_2Br)-Tl(TlSe)$ методами ДТА, РФА и измерением микротвердости. Установлено, что системы $Tl_5Se_2Br-Tl(TlSe)$ квазибинарны и образуют фазовые диаграммы монотектического и эвтектического типа, соответственно. Системы $Tl_5Se_2Cl-Tl(TlSe)$ также стабильны ниже солидуса, но неквазибинарны в силу синтетического характера плавления Tl_5Se_2Cl . В системах $Tl_5Se_2Cl(Br)-TlSe$ обнаружены широкие (до ~12 мол% $TlSe$) области твердых растворов на основе селеногалогенидов таллия.

Тройные системы $Tl-Se-Cl(Br)$ изучены недостаточно. Система $Tl-Se-Cl$ изучена в работах [1-3]. По данным [1] квазибинарный разрез $Tl_2Se-TlCl$ образует Т-х диаграмму синтетического типа. В системе обнаружено одно тройное соединение- Tl_5Se_2Cl , которое плавится при 725К по синтетической реакции и имеет широкую область гомогенности. При этой температуре область расслаивания простирается от 15 до 80 мол% Tl_2Se . Соединение Tl_5Se_2Cl образует эвтектику с $TlCl$, а с сесквиселенидом таллия находится в перитектическом равновесии. По перитектической реакции $L + Tl_5Se_2Cl \leftrightarrow \alpha$ образуются твердые растворы (α) на основе Tl_2Se .

В работе [2] изучена кристаллическая структура соединения Tl_5Se_2Cl . Показано, что оно кристаллизуется в тетрагональной сингонии (Пр.гр. $P4/mnc$) с параметрами решетки: $a=8,565 \text{ \AA}$; $c=12,741 \text{ \AA}$; $Z=4$.

Система $Tl-Se-Br$ изучена по двум политермическим разрезам [1,3,4]. По данным [1] система $Tl_2Se-TlBr$ квазибинарна и характеризуется образованием конгруэнтно плавящегося соединения Tl_5Se_2Br с переменным составом (δ -фаза). Дистектическая точка (745К) имеет очень пологий максимум, что свидетельствует о значительном изменении структуры ближнего порядка соединения Tl_5Se_2Br при плавлении. Соединение Tl_5Se_2Br образует эвтектику с $TlBr$ и перитектику с Tl_2Se . По перитектической реакции $L + \delta(Tl_5Se_2Br) \leftrightarrow \alpha(Tl_2Se)$ образуется α -фаза на основе Tl_2Se , область гомо-

генности которой при 720К охватывает интервал составов 75-100 мол% Tl_2Se .

Квазибинарная система $TlSe-TlBr$ изучена в работах [3,4]. По данным [3] она образует диаграмму состояния простого эвтектического типа, а согласно [4], характеризуется монотектическим (690К) и эвтектическим (580К) равновесиями. При температуре монотектики область расщепления простирается от 20 до 50 мол% $TlSe$, а точка эвтектики имеет состав 85 мол% $TlSe$ [4].

Соединение Tl_5Se_2Br кристаллизуется в тетрагональной структуре типа Tl_5Te_3 (Пр.гр. $I4/mcm$) и имеет следующие параметры решетки: $a=8,594$; $c=12,788\text{\AA}$; $Z=4$ [2].

В данной работе представлены результаты исследования взаимодействия селенохлорида и селенобромида таллия с $TlSe$ и Tl .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований были синтезированы соединения $TlSe$, Tl_5Se_2Cl и Tl_5Se_2Br . $TlSe$ синтезировали прямым сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированной ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевой ампуле. Температура сплавления составила 700К.

Соединения Tl_5Se_2Cl и Tl_5Se_2Br были получены в два этапа. Сначала, по методике, описанной в [5], получили $TlCl$ и $TlBr$, а затем сплавлением $TlCl(Br)$ с элементарными Tl и Se в стехиометрических соотношениях в кварцевых ампулах в условиях вакуума синтезировали тройные соединения. Синтез проводили при температуре 770-800К в течение 2-3 ч. с последующим медленным охлаждением.

Синтезированные соединения идентифицировали методами ДТА и РФА.

Сплавы исследуемых систем готовили сплавлением исходных веществ в различных соотношениях в эвакуированных кварцевых сосудах. Для приведения образцов в состояние, максимально близкое к равновесному, их отжигали при температуре 550К в течение 500ч.

Исследования проводили методами ДТА (пирометр НТР-70, хромель-алюмельовые термодпары) и РФА (рентгендифрактометр ДРОН-2, CuK_{α} - излучение), а также измерением микротвердости (прибор ПМТ-3) [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании результатов исследования отожженных сплавов нами впервые построены политермические сечения $Tl_5Se_2Cl(Tl_5Se_2Br)-Tl(TlSe)$ (рис. 1-4) фазовых диаграмм тройных систем $Tl-Se-Cl(Br)$.

Как показано выше, по данным [1], соединение Tl_5Se_2Cl плавится по синтетической реакции, т.е. при плавлении теряет свойства химического индивида. Это приводит к квазибинарности систем $Tl_5Se_2Cl-Tl(TlSe)$.

Система Tl_5Se_2Cl-Tl характеризуется наличием широкой области ($\sim 8-90$ мол% Tl_5Se_2Cl) тройного расщепления $L_1+L_2+L_3$, где L_1 , L_2 и L_3 –

жидкие растворы на основе металлического таллия, монохлорида таллия и селенидов таллия соответственно. В области составов 90-100 мол% Tl_5Se_2Cl эта область переходит в двухфазную область L_2+L_3 . Однофазный расплав существует, по-видимому в интервале $\sim 0-3$ мол% Tl_5Se_2Cl ($T=700K$), а двухфазная область L_1+L_2 - в интервале 3-8 мол% Tl_5Se_2Cl . Горизонталь при 710K отвечает синтетическому равновесию $L_2+L_3 \leftrightarrow L_1+\alpha$. После этой реакции часть фазы L_2 остается в избытке и система переходит в трехфазное состояние $L_1+L_2+\alpha$. Затем избыток фазы L_2 кристаллизуется в α -фазу (вторая серия термических эффектов при 675-710K) и система переходит в состояние $L_1+\alpha$. Горизонталь при 575 и 505K отвечает полной кристаллизации L_1 - фазы ($L_1 \leftrightarrow (Tl)_{11}$) и полиморфному переходу металлического таллия ($(Tl)_{11} \leftrightarrow (Tl)_1$) соответственно.

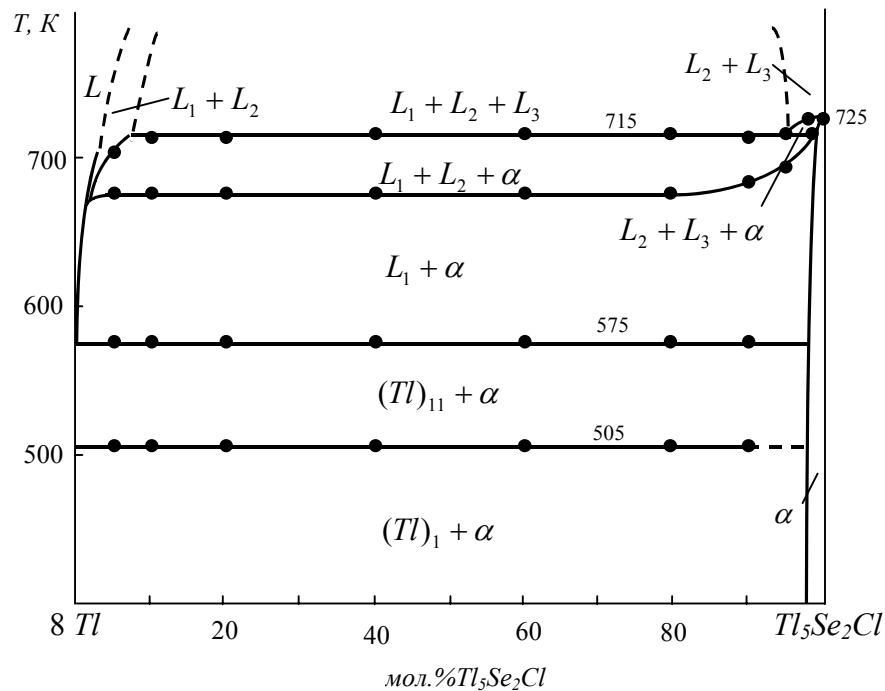


Рис.1. Диаграмма состояния системы Tl_5Se_2Cl - Tl

Диаграмма состояния системы Tl_5Se_2Cl - $TlSe$ представлена на рис.2. Ликвидус системы состоит из двух ветвей, отвечающих первичной кристаллизации α -твердых растворов на основе Tl_5Se_2Cl и соединения $TlSe$. Первичная кристаллизация α -твердых растворов в области составов 0-25 мол% $TlSe$ происходит по моновариантной синтетической реакции. Эвтектика имеет координаты 75 мол% $TlSe$ и 590K. Состав эвтектики уточнен построением треугольника Таммана. При температуре эвтектики об-

ласть гомогенности α -твердых растворов максимальна и составляет 15 мол% TlSe.

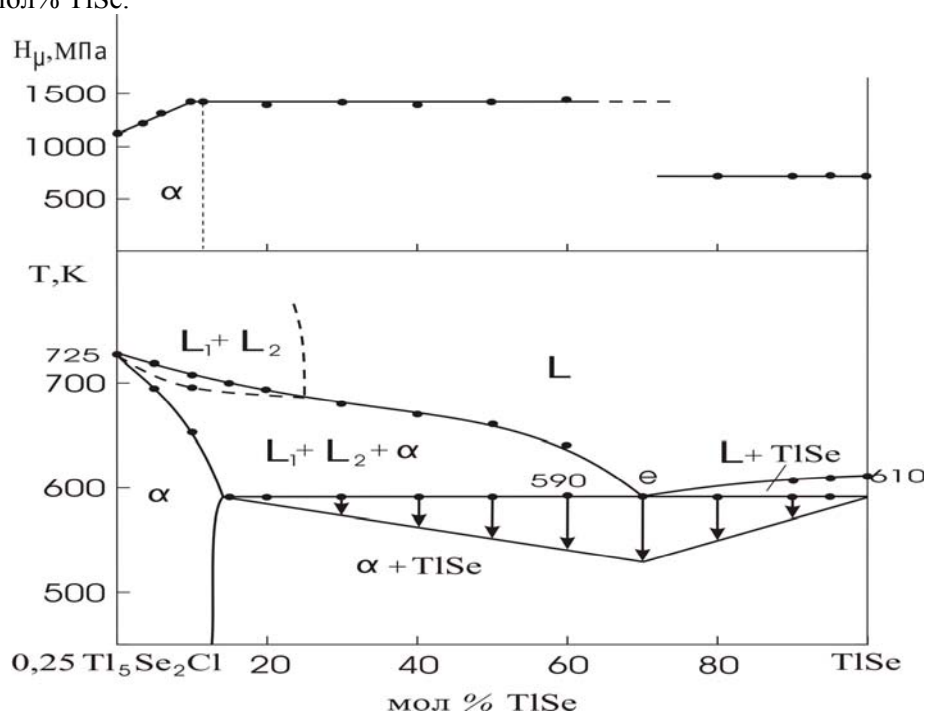


Рис.2. Диаграмма состояния системы Tl₅Se₂Cl-TlSe

Измерения микротвердости подтвердили диаграмму состояния системы Tl₅Se₂Cl-TlSe. В интервале 0-13 мол% TlSe значение микротвердости увеличивается. В сплавах, содержащих более 13 мол% TlSe, значение микротвердости α -фазы остается постоянным. Значения микротвердости, присущие фазе TlSe, практически совпадают с показателями чистого TlSe. Это указывает на отсутствие заметных твердых растворов на основе TlSe, что хорошо согласуется с T-x диаграммой (рис.2).

Диаграмма состояния системы Tl₅Se₂Br-Tl построена на основе результатов ДТА. Как видно из рис.3, эта система квазибинарна и характеризуется монотектическим и эвтектическим равновесиями. При температуре инвариантного равновесия $L_2 \leftrightarrow L_1 + Tl_5Se_2Br$ (733K) область раслаивания охватывает составы 3-92 мол% Tl₅Se₂Br. Эвтектика (575K) вырождена вблизи элементарного таллия. Также как и в чистом таллии, полиморфное превращение $Tl_{II} \leftrightarrow Tl_I$ происходит при 505K.

Система Tl₅Se₂Br-TlSe также квазибинарна (рис. 4). Как видно из рис.4, она относится к эвтектическому типу с ограниченными твердыми

растворами на основе Tl_5Se_2Br . Область гомогенности α -твердых растворов максимальна при температуре эвтектики и составляет ~ 14 мол% $TlSe$. С понижением температуры она сужается и при 400К составляет ~ 12 мол% $TlSe$. Ликвидус системы состоит из ветвей, отвечающих первичной кристаллизации $TlSe$ и α -твердых растворов. Эвтектика имеет состав 60 мол% $TlSe$ и плавится при 590К.

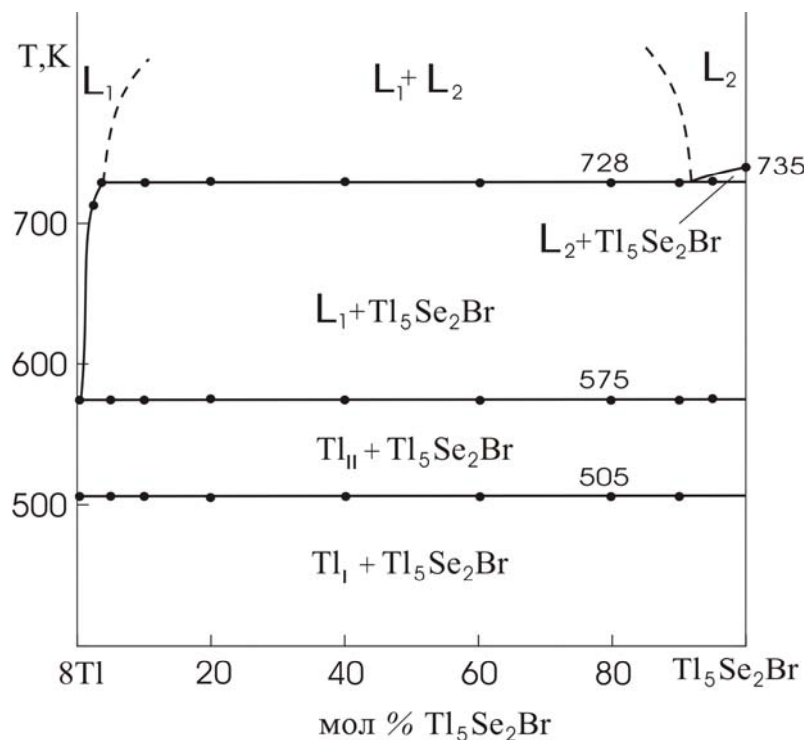
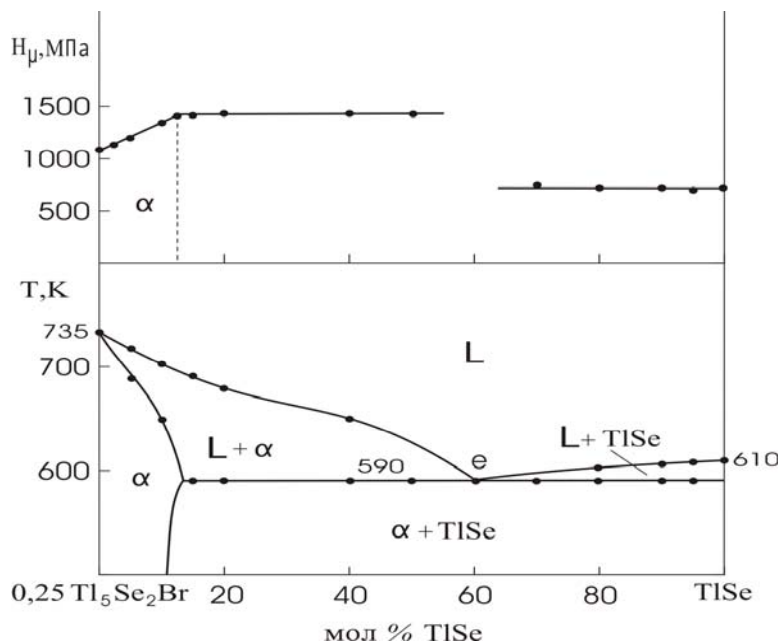


Рис.3. Диаграмма состояния системы Tl_5Se_2Br - Tl

Измерение микротвердости подтверждает диаграмму состояния системы Tl_5Se_2Br - $TlSe$. В области составов 0-12 мол% $TlSe$ микротвердость является непрерывной функцией состава, что подтверждает образование α -твердых растворов. В гетерогенной области $\alpha + TlSe$ микротвердости сосуществующих фаз остаются постоянными независимо от валового состава.

T - x диаграммы изученных систем подтверждены также методом РФА. Дифрактограммы сплавов $Tl_5Se_2Cl(Br)$ - $TlSe$ в области составов 0-12 мол% $TlSe$ содержали только линии отражения исходных тройных соединений (α -фазы), а остальных сплавов состояли из сумм дифракционных картин сосуществующих фаз ($\alpha + TlSe$).



ЛИТЕРАТУРА

1. Blachnik R., Dreisbach H.A. // J.All.Comp., 1984, v.52, №1, p.53-60.
2. Doert Th., Asmuth R., Böttcher P. // J.All.Comp., 1994, v.209, p.151-157
3. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Корнийчук О.И. и др. // Неорган. материалы., 1993, т.29, №3, с.406-409.
4. Бабанлы Д.М., Гусейнов Г.М., Юсиров Ю.А., Садыгов Ф.М. Системы TlBr-TlS(Se,Te). /В сб.: IX Респ. научн. конф. «Физ.-хим. анализ и неорган. материаловедение». Баку, 2004,с.108-111.
5. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985, т.3, с.947.
6. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов и полупроводников. М.: Metallurgia, 1969, 248 с.

Tl₅Se₂Cl (Tl₅Se₂Br)-Tl(TlSe) SİSTEMLƏRİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI

D.M.BABANLI, G.Z.CƏFƏROVA, Y.Ə.YUSİBOV

XÜLASƏ

DTA, RFA və mikrobərkliyin ölçülməsi üsulları ilə Tl₅Se₂Cl (Tl₅Se₂Br)-Tl(TlSe) sistemlərində faza tarazlıqları tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Tl₅Se₂Br-Tl(TlSe) sistemləri kvazibinar olub, uyğun olaraq monotektik və evtektik tipli hal diaqramlarına malikdirlər. Tl₅Se₂Cl-Tl(TlSe) sistemləri də solidusdan aşağı temperaturalarda stabildir. Lakin Tl₅Se₂Cl birləşməsi əridikdə sintektik reaksiya üzrə parçalandığından Tl₅Se₂Cl-Tl(TlSe) sistemləri qeyri-kvazibindir. Tl₅Se₂Cl(Br)-TlSe sis-