

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$ ($0 \leq x \leq 0,1$)

Э.М. ГОДЖАЕВ, Д.А. ГУСЕЙНОВ, Х.С. ХАЛИЛОВА

*Азербайджанский Технический Университет,
370073, Баку, пр.Г.Джавида, 25*

Исследованиями теплового расширения и изотермической сжимаемости твердых растворов системы $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$ ($0 \leq x \leq 0,1$) в зависимости от температуры и состава установлено, что в этих материалах в интервале 77- 400 К фазовые переходы отсутствуют и при частичном замещении атомов In атомами Nd в $TlInSe_2$ коэффициент теплового расширения уменьшается, а изотермическая сжимаемость увеличивается.

В работе [1] показано, что в системе $TlInSe_2$ - $TlNdSe_2$ наблюдается широкая область растворимости. Авторами получен ряд твердых растворов $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$ ($0 \leq x \leq 0,1$) и проведены некоторые физико-химические исследования. Однако, данные по исследованию теплового расширения и изотермической сжимаемости указанных образцов отсутствуют. В связи с этим в настоящей работе исследованы коэффициенты теплового расширения (КТР) и изотермической сжимаемости твердых растворов $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$ в широком интервале температур 77-400 К.

Измерения КТР и изотермической сжимаемости проводились на образцах цилиндрической формы с размерами: диаметр основания 4÷6, высота 30 мм. Исследования проводились для составов $x=0;0,01;0,04;0,06;0,1$ системы $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$.

Измерения проводились на установке, описанной в [2]. Для изменения температуры на исследуемый образец по всей длине бифилярно наматывалась константановая проволока диаметром 10^{-4} м с шелковой изоляцией. Температура измерялась медь -константановой термопарой. Для надежности измерения брались три термопары, которые приклеивались к верхней, средней и нижней частям образца.

Результаты измерения температурной зависимости теплового расширения твердых растворов $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$ приведены на рис. 1.

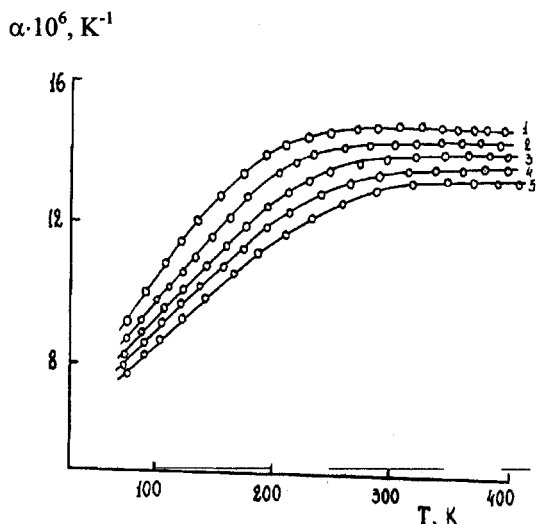


Рис. 1. Температурная зависимость теплового расширения твердых растворов системы $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$, где 1 - $x = 0$; 2 - $x = 0,02$; 3 - $x = 0,04$; 4 - $x = 0,06$; 5 - $x = 0,1$.

Видно, что КТР для всех исследованных твердых растворов с ростом температуры до ≈ 200 К увеличивается и выше этой температуры приближается к определенному постоянному значению. Кроме того, в указанном температурном интервале в исследованных твердых растворах фазовые превращения не наблюдались.

Подобный характер температурной зависимости КТР в исследованных образцах, по-видимому, связан с тем, что твердые растворы, также как и исходная фаза $TlInSe_2$, кристаллизуются в тетрагональной сингонии, следовательно, характер химической связи между атомами не изменяется [1].

Из рис.1 видно также, что с увеличением среднего атомного веса исследуемых образцов, т.е. при частичном замещении атомов индия атомами неодима, в системе $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$ КТР уменьшается.

С точки зрения зонной структуры, уменьшение КТР можно объяснить следующим образом.

В $TlInSe_2$ валентная зона в основном образована расщепляющимися 4p-уровнями ионов селена и частично 5p- и 5S- уровнями ионов индия и 6p- уровнями таллия. При замещении атомов индия атомами неодима в зону проводимости попадают также s- и d- электроны неодима, которые энергетически расположены несколько выше. В твердых растворах $TlInSe_2$ - $TlNdSe_2$ при увеличении концентрации неодима, валентные электроны неодима частично переходят в коллективизированные состояния, что вызывает сильное электронное взаимодействие и "разрыхление" решетки. В связи с этим, при переходе от $TlInSe_2$ к твердым растворам на его основе увеличиваются параметры решетки, уменьшается ширина запрещенной зоны и КТР. Поэтому валентная зона перемещается в область более высоких энергий за счет перекрытия 4p-состояния селена с высоколежащими 4f- состояниями неодима в локализованном виде выше уровня валентной зоны.

В исследованных образцах увеличение концентрации неодима не приводит к нарушению структур этих фаз и это означает, что атомы неодима в данном случае являются трехвалентными. Однако при этом не исключена возможность образования трехвалентного состояния атомов неодима с лишними подвижными электронами, слабо связанными с f- орбитой. В этой связи при частичном замещении атомов индия атомами неодима происходит увеличение скорости электронов, слабо связанных с f-орбитой, а это в свою очередь приводит к уменьшению КТР твердых растворов системы $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$.

Измерение изотермической сжимаемости проводились также на установке описанной в [2] в следующей последовательности. Из гелиевого баллона в систему подается газ, давление которого регулируется при помощи регулятора давления. При определенном постоянном давлении фиксируется изменения частоты на частотомере. После повышения температуры образца измерение повторяется.

Экспериментальные результаты, полученные при исследовании изотермического сжатия твердых растворов системы $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$ при $0 \leq x \leq 0,1$ представлены в виде температурной зависимости коэффициента сжимаемости χ_T (рис.2). Как следует из рис.2, с увеличением содержания неодима в твердых растворах $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$ величина изотермической сжимаемости растет, т.е. участие f-электронов неодима в химической связи приводит к изменению изотермической сжимаемости.

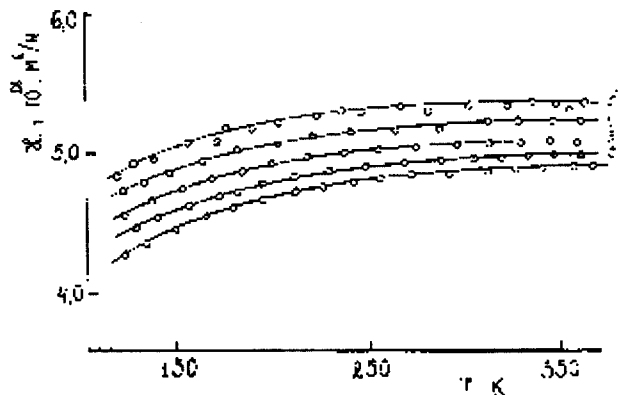


Рис.2. Температурная зависимость изотермической сжимаемости твердых растворов системы $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$.

[1] Э.М. Годжаев, К.Д. Оруджев, В.А. Мамедов. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1981, т. 17, № 8, с.1388-1391.

[2] Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев, М.М. Курбанов. Измерительная техника, М. Изд. стандартов, 1985, № 2, с. 44-45.

Э.М. Qocayev, С.Ə. Hüseynov, X.S. Xəlilova

$TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$ ($0 \leq x \leq 0,1$) BƏRK MƏHLULLARININ İSTİDƏN GENİŞLƏNMƏSİ VƏ İZOTERMİK SIXILMASI

Tədqiq olunan işdə $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$ ($0 \leq x \leq 0,1$) sisteminə aşkar edilmiş bərk məhlulların istidən genişlənmə əmsallarının (İKƏ) və izotermik sıxılmasının temperatur və tərkibdən asılılıqları tədqiq edilərək müəyyən edilmişdir ki, $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$ nümunələrində 77-400 K temperatur intervalında heç bir faza keçidi mövcud deyil və $TlInSe_2$ birləşməsində In atomlarının tədricən Nd atomları ilə əvəz edilməsi zamanı (İKƏ) azalır, izotermik sıxılması isə artır.

Э.М. Gojaev, D.A. Guseinov, X.S. Xalilova

HEAT EXPANSION AND ISOTHERMIC COMPRESSIBILITY OF SOLID SOLUTIONS $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$ ($0 \leq x \leq 0,1$)

Heat expansion and isothermic compressibility of solid system solutions $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$, where ($0 \leq x \leq 0,1$) in the dependence on temperatures and composition are investigated. It is established that in these materials in the interval of 77-400 K the phase transitions are absent and at the partial substitution of atoms In by Nd in $TlInSe_2$ the heat expansion factor decreases, but isothermic compressibility increases.