

СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $TlInSe_2 - TlGdSe_2$

Д.Д. БАЙРАМОВ, Р.М. ИСМАЙЛОВ

Азербайджанский Индустриальный Институт
г. Сумгаит, 43^{II} - квартал

В настоящей работе приводятся результаты исследования системы $[TlInSe_2-TlGdSe_2]$ методами дифференциально-термического (ДТА), микроструктурного (МСА), рентгенофазового (РФА) анализов и измерения микротвердости.

В работах [1,2] выполнен синтез и в некоторых случаях детально исследованы физико-химические [3], электрофизические [4,5] и теплофизические свойства сплавов системы $TlInX_2^{VI}-TlLnX_2^{VI}$, где Ln - лантаноиды, $X_2^{VI}-S, Se, Tl$. Показано существование в этих системах широких областей растворимости на основе исходных соединений типа $TlInX_2^{VI}$. Однако в литературе не имеется сведений по рентгенографическому и электрофизическому исследованию сплавов системы $TlInSe_2-TlGdSe_2$.

Исходными веществами служили элементы высокой чистоты: Tl - 99,99 масс.%; Gd - 99,5 масс.%; In - 99,999 масс.%; Se - марки В-5. За исключением гадолиния чистота исходных элементов вполне удовлетворительна. Несмотря на то, что значительную часть примесей в гадолинии составляют соседние лантаноиды, которые не должны вызывать резкого изменения свойств образцов, проведены работы по очистке гадолиния методом зонной плавки. Установлено, что 8-10 -кратная зонная очистка позволяет повысить чистоту данного элемента до 99,7 масс.%. Сплавы системы синтезировали следующим образом. Исходные элементы, загруженные в вакуумированную до 0,01 Па ампулу, помещали в печь. В зависимости от содержания гадолиния печь нагревали до температуры 800-1000 К (до полного исчезновения паров селена). Для предотвращения бурной реакции между расплавленным селеном и стружками Gd, их помещали в разные полена П-образной кварцевой ампулы. Образовывался однородный по внешнему виду тонкодисперсный порошок. Взаимодействие металла со стенками ампулы не наблюдалось. Гомогенизирующий отжиг проводили при 1200-1250К в течение недели. Образцы системы $TlInSe_2-TlGdSe_2$ готовили путем сплавления соединения $TlInSe_2$ и $TlGdSe_2$ в разных состояниях. При этом температуру в печи повышали со скоростью 25-50 к/ч до 1150-1250 К. Ампулы выдерживали при этой температуре 4-5 ч и медленно охлаждали до температуры отжига, определенной предварительно по кривым ДТА. Сплавы, содержащие до 10 мол. % $TlGdSe_2$, отжигали при 550-600 К в течение 48 ч, а сплавы с концентрацией $TlGdSe_2$ 10-30 мол.% - при 800-820 К в течение 96 ч. После чего температуру снижали до комнатной со скоростью 15-20 к/ч.

Исследованием методами ДТА, РФА электрических свойств образцов и измерением микротвердости определили границы растворимости $TlGdSe_2$ в $TlInSe_2$ при комнатной температуре (рис 1,2). Все эффекты по кривой ДТА - эндотермические и обратимые. Во всех сплавах кроме $TlInSe_2$ обнаружены по два эффекта; при 1000-860 и 1030-950 К. Первый эффект соответствует солидусу, а второй - ликвидусу системы $TlInSe_2-TlGdSe_2$. На термо-

граммах чистого $TlInSe_2$ наблюдается лишь один эффект при 1040 К, соответствующий точке плавления $TlInSe_2$.

Для выявления микроструктуры образцов использовали полировку и травление в разбавленной HNO_3 (1:1) и смеси H_2O_2 и $NaOH$ (1:3). Установлено, что сплав, содержащий 10 мол.% $TlGdSe_2$, является однофазным при комнатной температуре, все остальные образцы - двухфазные механические смеси, состоящие из эвтектики и светлой фазы (твердые растворы на основе $TlInSe_2$). Состав эвтектики при 920 К соответствует 19,8 мол.% $TlGdSe_2$. На основе дифференциально-термического и микроструктурного анализов построили часть диаграммы $TlInSe_2-TlGdSe_2$ при содержании $TlGdSe_2 \leq 30$ мол.% (рис1,а).

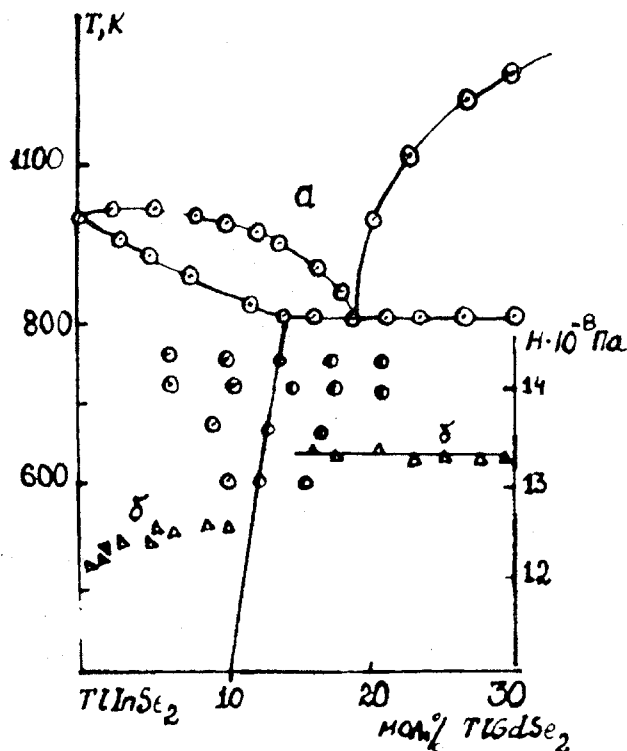


Рис. 1. Часть диаграммы состояния (а) и значение микротвердости (б) сплавов системы $TlInSe_2-TlGdSe_2$ при $TlGdSe_2 \leq 30$ мол %

В области твердых растворов значение микротвердости (рис.1,б) увеличивается, а в области механической смеси значения микротвердости для каждой фазы остаются без изменения.

РФА проведен на основе дифрактограмм порошка, снятых на приборе Дрон-1,5 в $SiK\alpha$ - излучении. Данные МСА подтверждаются результатами РФА (рис.2). Как

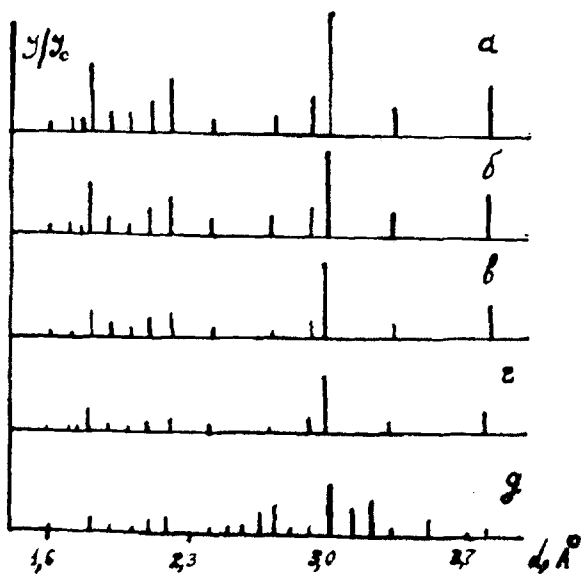


Рис.2. Схемы рентгенограмм твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$ с $x=0$ (а); 0,03(б); 0,06 (в); 0,08 (г); 0,10 (д).

видно из рис.2, в дифрактограмме сплава состава 10 мол.% $TlGdSe_2$ повторяются линии, свойственные $TlInSe_2$, следовательно он является твердым раствором на основе $TlInSe_2$. Видно, что с увеличением концентрации $TlGdSe_2$ в смеси до 10 мол. % рентгенодифрактометрические линии, характерные для $TlInSe_2$, монотонно уменьшаются, что свидетельствует о вхождении атомов Gd в структуры $TlInSe_2$ и образовании твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$. Положение линий отражения, соответствующих твердому раствору $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$ ($0,2 \leq x \leq 0,10$), при этом не меняются. Таким образом, анализ дифрактограммы показывает, что в системе $TlInSe_2-TlGdSe_2$ образуется ряд твердых растворов и его протяженность ограничивается содержанием 10 мол.% $TlGdSe_2$, и что фазы, прилегающие к $TlInSe_2$, кристаллизуются в тетрагональной сингонии на основе решетки $TlInSe_2$.

Параметры элементарных ячеек а и с кристаллических решеток твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$, рассчитанные по измеренным значениям межплоскостных расстояний (d) увеличиваются с увеличением содержания $TlGdSe_2$ в $TlInSe_2$ до 10 мол.% (рис 3,а), что, по-видимому, связано с различием ионных радиусов индия и гадолиния ($r_{In}=0,92 \text{ \AA}$ $r_{Gd}=0,94 \text{ \AA}$) [6,7]. Можно полагать, что наблюдаемый характер изменения а и с при замещении In на Gd обуславливает значительную деформацию кристаллических решеток твердых растворов, что является причиной ограниченной области гомогенности.

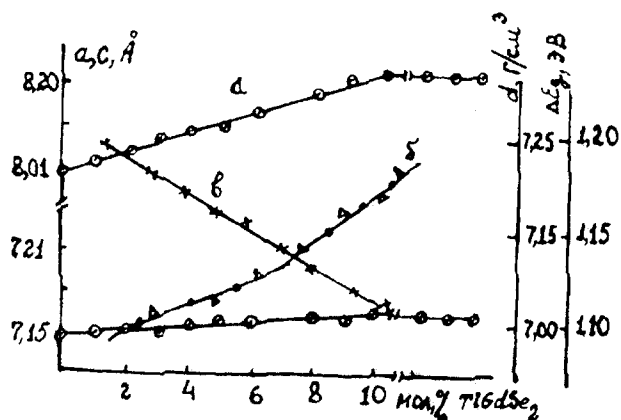


Рис.3 Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек (а), рентгенографической (1) и пикнометрической (2), плотности (б) и ширины запрещенной зоны (в) сплавов системы $TlInSe_2-TlGdSe_2$.

Зависимость значений плотности от состава показала монотонные изменения значений d твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$ с небольшим отклонением от линейности (рис.3,б).

Методом Бриджмена - Стокбаргера выращены монокристаллы твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$ ($0 \leq x \leq 0,10$), скалывающиеся в виде параллелепипедов с темно-зеркальными поверхностями.

Ширины запрещенных зон исследованных фаз определялись по высокотемпературным наклонам температурных зависимостей электропроводности ($lq\sigma=f(10^3/T)$) и эффекта Холла ($lqRT^{3/2}=f(10^3/T)$) различных составов твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$ (рис.3,в). Видно, что ширина запрещенной зоны при частичном замещении атомов индия атомами гадолиния уменьшается. Это также позволяет заключить, что концентрационный интервал образования твердых растворов системы $TlInSe_2-TlGdSe_2$ составляет 0-10 мол.%, что коррелирует с результатами ДТА, МСА, РФА анализов и подтверждает их.

ВЫВОДЫ

В системе $TlInSe_2-TlGdSe_2$ существует ограниченный ряд твердых растворов замещения, образующихся со стороны $TlInSe_2$; максимальная растворимость $TeGdSe_2$ в $TlInSe_2$ составляет 10 мол. %. При частичном замещении атомов индия атомами гадолиния ширина запрещенной зоны уменьшается, а параметры элементарной ячейки увеличиваются.

[1] G.D.Guseynov, E.M.Kerimova, R.S.Gamidov. Phys. Stat. Solids, 1969, v.34, № 1, p. 34-38.
 [2] Э.М.Годжаев, М.М.Зарбаицев, К.М.Рзаев и др. Журн. физ. химии, 1975, т.40, №9, с. 2458-2459.
 [3] К.М.Годжаев, К.Д.Оруджев, В.А.Мамедов, Ф.С.Мирзоева. Изв. АН. СССР, Неорган. материалы, 1981, Е.17, №8 с.1388-1391.
 [4] Э.М.Гаджиев, К.Д.Оруджев. и др. Изв. АН. СССР, Неорган. материалы, 1981, т.17, №2, с.233-235.

[5] Э.М.Годжаев. Структуры, электронные и тепловые свойства сложных полупроводников на основе Sp и 4f: Дис на соискании ученой степени доктора физ.-мат. Наук, Баку, ИФАН, 1985, с. 350-360
 [6] Физика и химия редкоземельных элементов. Под ред. Гианайднера К. и Айринга Л.М.: Металлургия, 1982, с. 336 (справочник).
 [7] Б.Ф.Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников М.: Высш. шк., 1973, с. 655.

C.C. Bayramov, R.M. İsmayılov

$TlInSe_2$ - $TlGdSe_2$ SİSTEM ƏRİNTİLƏRİNİN XASSƏLƏRİ

Məqalədə $TlInSe_2$ birləşməsinin In atomlarının hissə-hissə nadir torpaq elementi-Gd ilə əvəz etdikdə, alınmış bərk məhlullar tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, $TlInSe_2$ -də $TlGdSe_2$ -nin tam həll olunması maksimum 10 mol.% təşkil edir. Müəyyən olunmuşdur ki, $TlInSe_2$ -birləşməsində Gd atomlarının miqdarı artdıqca, bərk məhlullarda elementar qəfəsin parametrləri artır, qadağan olunmuş zonanın eni isə azalır.

D.D. Bayramov, R.M. İsmayılov

PROPERTIES OF ALLOYS OF $TlInSe_2$ - $TlGdSe_2$

Bounded series of solid substitution solutions formed in the aspect of $TlInSe_2$ exist in the system of $TlInSe_2$ - $TlGdSe_2$; maximum solubility $TlGdSe_2$ in $TlInSe_2$ constitutes 10 mol.%.

In partial substitution of indium atoms the forbidden band width decreases and the elementary cell parameters increase.

Дата поступления: 29.11.99

Редактор: Б.Г. Тагиев