

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Tl-TIS



*Гусейнов Горхмаз Мансур оглы,
Нахчыванское Отделение Национальной Академии
Наук Азербайджана Институт Природных
Ресурсов, г. Нахчывань, Азербайджан*

E-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

Аннотация: В работе методами ДТА и РФА, а также измерениями микротвердости и ЭДС концентрационных относительно таллия цепей исследованы фазовые равновесия в системе Tl-TIS. Показано, что она неквазибинарна. В ней в широкой области концентрации (25-90 мол% TIS) из расплава первично кристаллизуется тройное соединение Tl_6Si_4 . На конечной стадии кристаллизации в системе протекает перитектическая реакция $L+Tl_6Si_4 \rightarrow Tl+TIS$ ($T=475$ K) и формируется соответствующая коннодная линия.

Ключевые слова: микротвердость, коннод, неквазибинарна, сплав, кристаллизация.

Тройная система Tl-S-I изучена только по квазибинарному разрезу Tl-Tl₂S [1,2]. Установлено, что этот разрез характеризуется образованием двух тройных соединений Tl_6Si_4 и Tl_3Si [1]. Первое плавится конгруэнтно при 713 K, а второе – инконгруэнтно при 673 K. По данным [1] соединение Tl_3Si при 638 K распадается по твердофазовой реакции $Tl_3Si \rightarrow Tl_6Si_4+Tl_2S$. В системе Tl-Tl₂S кристаллизуются две эвтектики – Tl-Tl₆Si₄ и Tl_3Si-Tl_2S . Эвтектические точки имеют координаты 10 мол% Tl₂S, 694 K и 45 мол% Tl₂S, 670 K, соответственно. Согласно [2], Tl_6Si_4 является фазой переменного состава. При 700 K его область гомогенности составляет 4 мол% (17-21 мол% Tl₂S).

Данная работа посвящена изучению характера физико-химического взаимодействия в системе Tl-TIS.

Эксперименты и их результаты

Синтез исходных соединений Tl и TIS проводили сплавлением стехиометрических количеств элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах. При синтезе Tl использовали двухзонный метод. Температура нижней "горячей" зоны составляла 750 K (температура плавления Tl равна 715 K [3]). Часть ампулы (4-5

см) находилась вне печи ("холодная" зона) и служила для конденсации паров I₂. Для предотвращения нагревания "холодной" зоны выше температуры сублимации йода, она непрерывно охлаждалась водой. В течение всего времени синтеза (3-4 ч) ампула подвергалась вибрации. После взаимодействия основной массы йода, ампулу полностью вводили в "горячую" зону и содержимое перемешивали вегрихиванием, а затем охлаждали. Полученный ТП – зеленовато-желтое кристаллическое вещество.

Синтез ТIS проводили в однотонном режиме при 700 К с последующим гомогенизирующим отжигом при 480 К (температура перитектического разложения ТIS равна 503 К [4]) в течение 200 ч.

Синтезированные соединения идентифицировали методами ДТА и РФЛ, после чего сплавлением их в различных соотношениях в условиях вакуума готовили сплавы системы ТП–ТIS. Для приведения сплавов в состояние, близкое с равновесным, их отжигали ниже солидуса (450 К) в течение 500 ч.

Исследования проводили методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных цепей типа



и интервале температур 300-390. К Методики составления цепей (1) и проведения измерений ЭДС были такими же, как и в [5].

Рентгенофазовый анализ сплавов с выборочными составами 10, 30, 70, 90 мол% ТIS показал, что все они состоят из двух-фазной смеси ТIS и высокотемпературной модификации ТП.

На основании данных ДТА, измерений микротвердости и ЭДС цепей типа (1) построены Т-х, H_m-х и E-х диаграммы системы ТП–ТIS (рис. 1).

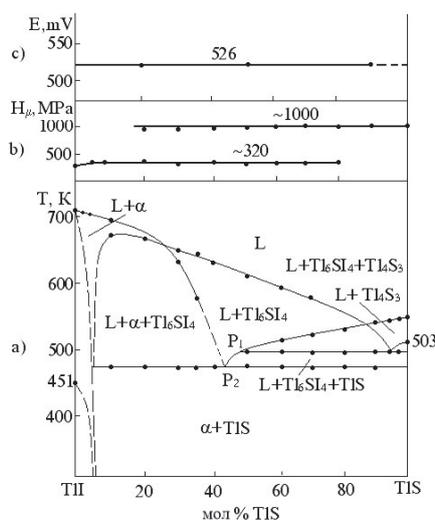


Рис. 1 Т-х (а), H_m-х (b) и E-х (c) диаграммы системы ТП–ТIS

Как видно из рис., наличие коннодной связи между TIS и а-фазой на основе TII подтверждают результаты всех этих методов. В системе измеряются две серии микротвердости ~300-330 МПа и 900-1100 МПа, относящиеся к а-фазе и TIS, соответственно.

Значения ЭДС для сплавов также TII–TIS постоянны независимо от состава и при 300 К равны 518 ± 2 мВ. Это значение практически совпадает со значением ЭДС для чистого TIS [6] что указывает на наличие в сплавах этого соединения и на незначительность его области гомогенности.

Из Т-х диаграммы видно, что система TII–TIS неквазибинарна. Ликвидус состоит из кривых первичной кристаллизации а-фазы на основе TII (0-25 мол% TIS), Tl_6Si_4 (25-90 мол% TIS) и Tl_4S_3 (90-100 мол% TIS). При пересечении этих кривых происходит совместная кристаллизация Tl_6Si_4 с а-фазой (~5-45 мол% TIS) и с Tl_4S_3 (50-95 мол% TIS).

Горизонтальные линии при 495 и 475 К отвечают четырехфазным-перитектическим равновесиям



соответственно. Последняя перитектическая реакция протекает по всем сплавам, за исключением очень богатых TII (~97 мол%) и в результате после завершения кристаллизации система переходит в двухфазное состояние а+TIS.

Данная система интересна тем, что тройное соединение Tl_6Si_4 , имеющее обширные области первичной и вторичной кристаллизации (это доказывают также результаты РФА сплавов, закаленных от 550 К), исчезает на последней стадии кристаллизации (реакция (3)).

Литература:

1. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Корничук О.И. и др. // Неогран материалы, 1993, т.29, №3, с.406-410.
2. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Цицика В.В. и др. // Неорг. материалы, 1991, т.27, №1, с.2079-2083.
3. Cubicciotti D. // J. Less-Common. Metals, 1971 v. 24 N2, p.201 - 209.
4. Абрикосов Н.Х. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука. 1975, 217с.
5. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А. / Абишов В.Т. Метод ЭДС в термодинамике сложных полупроводников веществ Баку БГУ, 1992, 317 с:
6. Васильев В.П., Никольская А.В., Чернышев В.В., Герасимов Я.И. // Изв.АН СССР. Неорг. материалы, 1968 т.4 №8 с.1346-1348.