

Übergangsmetall—Chalkogensysteme, 3. Mitt.:

Das System Nickel—Tellur

Von

K. O. Klepp und **K. L. Komarek**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Januar 1972)

Transition Metal—Chalcogene Systems, III: The System Ni—Te

Based on thermal and X-ray measurements the complete Ni—Te phase diagram was constructed. The equipment for thermal analysis was partially automated so that selected temperature intervals could be periodically scanned by programmed heating and cooling rates. Between Ni and the *fcc* high temperature phase β_1 ($\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$) a eutectic exists at 34 at% Te and 1004.5 °C. β_1 melts congruently at 38 at% Te and 1021.5 °C, and has a maximum phase width from 37 at% Te (1004.5 °C) to 43.5 at% Te (880 °C). Nickel-rich β_1 transforms between 796 and 789 °C into an ordered phase β_1' which decomposes eutectoidally into Ni and β_2 at 37.7 at% Te and 731 °C. β_1 and β_1' transform at temperatures below 790 °C into the tetragonal β_2 -phase which has a maximum range of homogeneity from 38.8 at% Te (731 °C) to 41 at% Te (775 °C). At 42.5 at% Te and 775 °C β_1 decomposes eutectoidally into β_2 and γ_2 . The γ_2 -phase ($\text{NiTe}_{0.85}$) is formed by the peritectic reaction $L + \beta_1 \rightleftharpoons \gamma_2$ at 880 °C and decomposes at ≈ 690 °C according to $\gamma_2 \rightleftharpoons \gamma_1 + \delta$. Orthorhombic γ_1 disproportionates peritectoidally at 742.5 °C into γ_2 and β_2 . γ_2 forms at 873 °C and 49.5 at% Te a eutectic with the δ -phase of the NiAs-type. δ has a congruent melting point of 900.5 °C at 56 at% Te and a maximum phase width from 52 at% Te (690 °C) to 66.6 at% Te (448.5 °C). Te and the δ -phase form a degenerate eutectic at 448.5 °C. The phases β_2 , γ_1 , and δ were verified by X-ray diffraction and the lattice parameters of the δ -phase were determined as a function of concentration.

Auf Grund thermischer und röntgenographischer Untersuchungen wurde das vollständige Phasendiagramm Ni—Te aufgestellt. Die Anlage für die thermische Analyse wurde teilweise automatisiert, so daß ausgewählte Temperaturintervalle

mit einstellbaren Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten periodisch durchlaufen werden konnten. Zwischen Ni und der kub. f. z. Hochtemperaturphase β_1 ($\text{Ni}_{13\pm x}\text{Te}_2$) liegt ein Eutektikum bei 34 At% Te und 1004,5 °C. β_1 schmilzt kongruent bei 38 At% Te und 1021,5 °C und hat eine maximale Phasenbreite von 37 At% Te (1004,5 °C) bis 43,5 At% Te (880 °C). Nickelreiches β_1 wandelt sich zwischen 796 und 789 °C in eine Ordnungsphase β_1' um, die bei 37,7 At% Te und 731 °C eutektoidisch in Ni und β_2 zerfällt. β_1 und β_1' wandeln sich unterhalb bei 790 °C in die tetragonale β_2 -Phase um, deren maximaler Homogenitätsbereich von 38,8 At% Te (731 °C) bis 41 At% Te (775 °C) reicht. Bei 42,5 At% Te und 775 °C zerfällt β_1 eutektoidisch in β_2 und γ_2 . Die γ_2 -Phase ($\text{NiTe}_{0,85}$) bildet sich peritektisch bei 880 °C und zerfällt bei ≈ 690 °C nach $\gamma_2 = \gamma_1 + \delta$. Orthorhombisches γ_1 disproportioniert sich peritektoidisch bei 742,5 °C in γ_2 und β_2 . γ_2 bildet bei 873 °C und 49,5 At% Te ein Eutektikum mit der δ -Phase vom NiAs-Typ. δ hat einen kongruenten Schmelzpunkt von 900,5 °C bei 56 At% Te und eine maximale Phasenbreite von 52 At% Te (690 °C) bis 66,6 At% Te (448,5 °C). Mit Te bildet die δ -Phase ein entartetes Eutektikum bei 448,5 °C. Die Phasen β_2 , γ_1 und δ wurden röntgenographisch verifiziert und die Abhängigkeit der Gitterparameter der δ -Phase von der Konzentration vermessen.

Die im System Nickel—Tellur auftretenden Phasenverhältnisse sind kompliziert und trotz zahlreicher Untersuchungen noch immer nicht vollständig aufgeklärt.

*Oftedal*¹ erbrachte den Nachweis für die Existenz einer hexagonalen Phase vom NiAs (B8)-Typ, von der *Tengnér*² annahm, daß ihr Homogenitätsbereich von NiTe bis NiTe₂ reicht. *Klemm* und *Fratini*³ und *Schneider* und *Imhagen*⁴ bestätigten durch röntgenographische Untersuchungen die vollständige feste Mischbarkeit zwischen diesen beiden Grenzkonzentrationen und somit den kontinuierlichen Übergang zwischen der NiAs-Phase NiTe und der Cd(OH)₂-Phase NiTe₂. Dasselbe Ergebnis erhielten *Shchukarev* und *Apurina*⁵. *Barstad*⁶ fand, daß der Homogenitätsbereich der NiAs-Phase nicht bis 50 At% Te reicht, und auch *Dvoryankina* und *Pinsker*⁷ beobachteten, daß eine Legierung mit 50 At% Te zweiphasig war. *Kok*, *Wieggers* und *Jellinek*⁸ berichteten für die Ni-reiche Phasengrenze Werte von 51,3 bis 52,7 At% Te, abhängig von der Temperatur, und *Barstad* und Mitarb.⁹ bestimmten den Homogenitätsbereich an Legierungen, die bei 450 °C getempert und dann langsam abgekühlt wurden, zu 52,2 bis 66,6 At% Te. Aus Dampfdruckmessungen bestimmten *Westrum* und *Machol*^{10, 11} die Te-reiche Phasengrenze bei 712 °C zu 65,5 At% Te und zeigten, daß mit abnehmender Temperatur der Wert sich der stöchiometrischen Zusammensetzung von NiTe₂ (66,6 At% Te) nähert. Die Gitterparameter von NiTe₂ wurden von *Furuseth*, *Selte* und *Kjekshus*¹² bestätigt. Kürzlich ermittelten *Eitenberg*, *Komarek* und *Miller*¹³ aus isopiesticen Messungen die Grenzkonzentrationen des Beständigkeitsbereiches der NiAs-Cd(OH)₂-Phase mit 52,2 und 66,6 At% Te und *de Meester de Betzembroeck* und *Naud*¹⁴ aus röntgenographischen Messungen mit 52,3 und 66,6 At% Te.

Auf Grund magnetischer Messungen postulierten *Uchida* und *Kondoh*¹⁵ die Existenz zweier nickelreicher Verbindungen bei 27 bzw. 41 At% Te. Isopiestiche Messungen bei 900 °C⁵ ergaben drei nickelreiche Phasen bei den Zusammensetzungen von 38,3, 39,9 bis 45,2 und 46,8 At% Te. *Kok* und Mitarb.⁸ berichteten von einer orthorhombischen Phase der ungefähren Zusammensetzung $\text{NiTe}_{0,9}$ (47,3 At% Te) und von einer Phase $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ (± 40 At% Te) mit einem ziemlich weiten Homogenitätsbereich und einem komplizierten Umwandlungsverhalten. Die verschiedenen Modifikationen von $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ und deren Umwandlungen wurden von *Barstad* und Mitarb.⁹, von *Stevens*, *Bouwma* und *Wieggers*¹⁶ und von *Stevens*¹⁷ untersucht. Sowohl *Barstad* und Mitarb.⁹ als auch *Stevens*¹⁷ fanden eine orthorhombische Phase von der Zusammensetzung $\text{NiTe}_{0,77}$ (43,5 At% Te), deren Gitterparameter in guter Übereinstimmung mit den Werten der von *Kok* und Mitarb.⁸ gefundenen orthorhombischen Phase waren. Beim Erhitzen wandelt sich die orthorhombische Phase bei ≈ 720 °C in eine hexagonale Phase um¹⁷. Bei der thermischen Zersetzung der $\text{NiAs}-\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Phase erhielten *Cambi*, *Elli* und *Giudici*¹⁸ zwei nickelreichere Phasen, ohne jedoch genaue Zusammensetzung oder Struktur anzugeben.

Mit Ausnahme eines partiellen Diagramms für Konzentrationen mit mehr als 66 At% Te¹⁰ und eines aus isopiesticen Untersuchungen abgeleiteten vorläufigen Diagramms zwischen 40 und 70 At% Te¹³ liegen über die Beziehungen zwischen den festen Phasen und dem flüssigen Zustand im System Ni—Te keine Anhaltspunkte vor¹⁹⁻²¹.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Ni—Te-System thermisch und röntgenographisch untersucht und aus den dabei erhaltenen Ergebnissen unter Einbeziehung von Literaturangaben das vollständige Phasendiagramm erstellt.

Experimenteller Teil

Zur Herstellung der Legierungen wurde Nickelblech mit einer Reinheit von 99,99% (Vacuum Metals Corp., USA) und Tellur mit einer Reinheit von 99,99% (ASARCO, USA) verwendet. Um ggf. vorhandene Oberflächenverunreinigungen zu entfernen, wurde Tellur in Quarzampullen, die in der Mitte kapillar verjüngt waren, unter einem Argondruck von 100 Torr langsam bis über den Schmelzpunkt erhitzt und die Schmelze durch Erhöhung des Argondrucks durch die Kapillare in den unteren Teil der Ampulle gepreßt. Das Quarzgefäß wurde abgeschmolzen und erst kurz vor der Verwendung geöffnet. Alle Quarzgefäße wurden vor dem Einsatz mit einem Gemisch aus 5% HF, 30% HNO_3 und destill. Wasser gereinigt, gewaschen, getrocknet und durch Erhitzen auf 400 °C im Vak. entgast.

Die Ausgangsmaterialien wurden auf $\pm 0,05$ mg genau eingewogen. Die Einwaagen betragen bei den Stammlegierungen für die thermische Analyse 80 bis 100 g, sonst 2 bis 4 g. Ampullen aus Quarzglas wurden mit der Einwaage beschickt, auf 10^{-4} Torr evakuiert, mit Argon, das bei 900 °C über Titanschwamm getetert wurde, gefüllt, wieder evakuiert, dieser Vorgang mehrmals wiederholt und die Ampullen schließlich bei einem Argondruck von 100 Torr abgeschmolzen. Die Proben wurden in elektrischen Rohröfen mit konstanter Heizzone, die auf $\pm 2^\circ$ geregelt waren, innerhalb von 3 Tagen auf 1150 °C erhitzt, 12 Stdn. auf dieser Temp. gehalten, ein bis zwei Wochen bei 750 °C getempert und anschließend langsam im Ofen erkalten lassen.

Proben für röntgenographische Untersuchungen wurden ebenfalls bei 1150 °C hergestellt und dann aus dem vertikal stehenden Ofen durch eine Abwurfvorrichtung rasch in Silikonöl abgeschreckt. Hierauf wurden sie 10 Tage bei 440 °C erhitzt, anschließend bei der Gleichgewichtstemp. getempert (5 Tage bei 800 °C, 20 Tage bei 600 °C) und dann abgeschreckt. Die Pulver wurden nochmals bei der gewählten Temp. 2—4 Tage erhitzt und wieder abgeschreckt.

Die thermische Analyse wurde in Quarzgefäßen (30 mm Durchmesser, 60 mm Länge) mit einem axial eingeschmolzenen Thermoelementführungsrohr (4 mm Außendurchmesser), das einseitig geschlossen war und bis knapp an den Boden des Gefäßes reichte, durchgeführt. Die vorher erschmolzenen Stammlegierungen wurden durch ein seitlich angesetztes Quarzrohr (8 mm Durchmesser) eingefüllt, welches nach Evakuieren und Füllen des Gefäßes mit Argon (100 Torr) abgeschmolzen wurde. Nach durchgeführter Messung wurde das Gefäß an der Abschmelzstelle aufgeschnitten, eine gewogene Menge Te zugefügt, wieder abgeschmolzen und die Legierung durch 6stdg. Erhitzen im flüssigen Zustand homogenisiert. Auf diese Weise konnten die Gefäße drei- bis viermal wiederverwendet werden.

Die Probengefäße wurden mit MgO in einem Pythagorastiegel eingebettet und dieser in einem vertikal aufgestellten elektrischen Widerstandsofen (Type RoK, 5 cm Durchmesser, 60 cm Länge, Heraeus, Frankfurt) mit keramischen Steinen in Position gebracht. Die Temp. wurde mit einem Pt—10% RhPt-Thermoelement gemessen, das bei den Erstarrungspunkten von Cd, Zn, Sb, Ag und Cu (jeweils 99,99% Reinheit) geeicht wurde²². In regelmäßigen Abständen wurden Nacheichungen bei den Erstarrungspunkten von Cu und Sb durchgeführt. Die Thermospannung wurde mit einem Präzisionsstufenpotentiometer (CROPICO Type P₃, Fa. Croydon Prec. Instr. Comp., London) auf 1,000 mV genau abgeglichen, die Restspannung in einem anzeigenden Gleichstromverstärker (DC-Nullvoltmeter, Type 419 A, Hewlett Packard, USA) 1000fach verstärkt und mit einem Kompensationschreiber (Servogor 1, Type RE 511, Goerz Electro, Wien) mit 200 mm Schreibbreite aufgezeichnet, wodurch eine Abbildung von 5 μ V/mm erzielt wurde. Die Kompensationsspannung wurde von einer 2V-Konstantspannungsquelle (CROPICO, P₃/S, Croydon Prec. Instr. Comp., London) geliefert, die vor und nach jeder Messung gegen ein Normalwestonelement geeicht wurde.

Als Spannungsquelle für den Ofen wurde ein Regeltransformator (Type 401 Ab 200, 0—260V/20A; Fa. Philips, Wien) verwendet, so daß Heiz- und Kühlgeschwindigkeit bei einer bestimmten Ofentemp. durch Wahl der Sekundärspannung eingestellt werden konnten. Der Sekundärkreis wurde durch einen Luftschütz (Type Me 16; Fa. Schrack, Wien) unterbrochen, welcher von einem elektronischen Zweipunktregler (Type Bitric TM; Fa. Hartmann und Braun, Deutschland) gesteuert wurde. Die Anlage wurde auf folgende Art teilweise automatisiert. Die Abnehmerwelle des Regeltransformators wurde mit einem umkehrbaren Wechselstromsynchronmotor versehen, die die Drehung des Motors im betreffenden Umlaufsinn verursachenden Phasen wurden über je einen Mikroschalter geführt und bei deren Betätigung durch einen mit der Abnehmerquelle starr verbundenen Zeiger der Stromkreis unterbrochen. Die beiden Mikroschalter waren arretierbar und konnten von Hand aus über den ganzen Skalenbereich des Transformators verstellt werden. Die Steuerung des Motors erfolgte über zwei weitere Mikroschalter, von denen einer als Schließer des Erreger-, der

andere als Unterbrecher des Haltestromkreises eines Relais geschaltet wurde. Bei Anziehen bzw. Abfallen des Relais wurden die Motorphasen gewechselt. Die Mikroschalter wurden von der Feder des Schreibers betätigt und waren über die ganze Schreibbreite verstellbar. Auf diese Weise wurde der Heizkreis des Ofens mit dem Meßkreis gekoppelt. Durch Verstellen der Mikroschalter konnten Temperaturintervalle bis $\approx 110^\circ$ und die Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten, mit denen sie periodisch durchlaufen werden sollten, gewählt werden.

Nach Aufnahme einer Übersichtsmessung wurde jeder thermische Effekt in einem engen Temperaturbereich untersucht. Die Erniedrigung der Temp. zum nächsten Temperaturintervall erfolgte so langsam, daß eine Einstellung des Phasengleichgewichtes ermöglicht wurde. Vor Bestimmung der Soliduswerte durch Aufheizkurven wurden die Proben mehrere Std. $\approx 10^\circ$ unterhalb des Soliduswertes getempert.

Beim Einsatz kleiner Probenmengen (1—2 g) traten Unterkühlungen bis 100° auf, die eine Bestimmung des Liquiduspunktes durch Kühlkurven unmöglich machten. Mit 80—100 g Substanz und durch die Wahl sehr kleiner Kühlgeschwindigkeiten (0,2—0,4°/Min.) konnten die Unterkühlungen in den meisten Fällen vermieden werden und bei invarianten Haltepunkten eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,05^\circ$ erreicht werden.

Die röntgenographischen Pulveraufnahmen wurden mit einer Kristalloflex II bzw. Kristalloflex IV Röntgenapparatur (Fa. Siemens, Wien) in Debye—Scherrer-Kammern von 57 mm Durchmesser bei asymmetrischer Filmeinlegung hergestellt. Die verwendeten Strahlungen waren $\text{CuK}\alpha$ (Ni-Filter), $\text{CrK}\alpha$ (V-Filter) und $\text{CoK}\alpha$ (Fe-Filter). Die Auswertung der hexagonalen Reflexe der NiAs-Phase erfolgte durch Extrapolation der durch Auftragen der Gitterparameter gegen $\frac{1}{2}(\cos^2 \theta / \sin \theta) + \cos^2 \theta / \theta$ erhaltenen Kurven gegen $\theta = 90^\circ$ ²³.

Ergebnisse und Diskussion

Die Zusammensetzungen der Legierungen, berechnet aus den Einwaagen, sowie die beobachteten thermischen Effekte sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Aus den erhaltenen Daten konnte in Verbindung mit den Literaturwerten^{9, 10, 11, 13} ein komplettes Zustandsdiagramm zwischen 300 und 1500 °C erstellt werden, das in Abb. 1 gezeigt ist. Da die Phasenverhältnisse zwischen 35 und 55 At% Te besonders kompliziert sind, ist dieser Ausschnitt in Abb. 2 vergrößert wiedergegeben.

Die Liquiduskurve, die der Primärkristallisation von Ni entspricht, wurde nicht genau untersucht, doch deutet der in der Legierung mit 15 At% Te gefundene Liquiduseffekt bei 1390 °C darauf hin, daß in diesem System keine Mischungslücke in metallreichen Schmelzen auftritt. Bei 30 bzw. 32 At% Te konnte kein Liquiduseffekt nachgewiesen werden, da diese Zusammensetzungen nahe der des Eutektikums sind und die Liquiduskurve in diesem Bereich sehr steil abfällt. Das zwischen Ni und der Hochtemperaturphase β_1 liegende Eutektikum schmilzt bei 1004,5 °C. Durch Extrapolation der tellurreichen Liquiduskurve ergibt sich eine Zusammensetzung von 34 At% Te. Die Hochtemperaturphase β_1 hat eine maximale Phasenbreite von 37 At% Te (1004,5 °C) bis

Tabelle 1. Thermische Effekte im System Nickel—Tellur

| Zusammen- setzung At% Te | Liqui- dus | Solidus | Haltepunkte, °C | | | |
|--------------------------------|---------------|---------|------------------------------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 15,1 | 1390,0 | — | 1007,0 <i>h</i> 1003,5 <i>k</i> | | | 735,5 <i>h</i> 727,0 <i>k</i> |
| 30,1 | | — | 1005,5 <i>h</i> 1004,0 <i>k</i> | | | 734,0 <i>h</i> 729,0 <i>k</i> |
| 32,0 | | — | 1004,5 | | | 734,0 <i>h</i> 729,0 <i>k</i> |
| 35,0 | 1012,0 | — | 1004,5 | | | 734,0 <i>h</i> 729,0 <i>k</i> |
| 36,4 | 1018,0 | — | 1004,5 <i>h</i> 1003,5 <i>k</i> | | | 734,0 <i>h</i> 729,0 <i>k</i> |
| 37,0 | 1020,0 | 1008,5 | — | 789,0 | | 734,0 <i>h</i> 729,0 <i>k</i> |
| 37,4 | 1021,0 | 1014,5 | — | 789,0 | | 734,0 <i>h</i> 729,0 <i>k</i> |
| 38,0 | 1021,5 | 1020,5 | — | 794,0 | | 735,0 <i>h</i> 730,0 <i>k</i> |
| 38,6 | 1021,5 | 1017,5 | — | 796,0 | 764,0 <i>h</i> | 735,0 <i>h</i> 728,5 <i>k</i> |
| 39,0 | 1020,0 | 1014,5 | — | 793,0 | 775,0 <i>h</i> 770,0 <i>k</i> | 746,0 <i>h</i> — |
| 39,2 | 1019,5 | 1012,0 | — | 792,0 | 778,0 <i>h</i> 776,0 <i>k</i> | 752,0 <i>h</i> — |
| 39,5 | 1019,0 | 1005,5 | — | 789,0 | 785,5 <i>h</i> 782,0 <i>k</i> | 770,0 <i>h</i> — |
| 39,7 | 1018,0 | 1000,0 | — | — | 788,0 <i>h</i> 786,0 <i>k</i> | 778,0 <i>h</i> — |
| 40,5 | 1013,0 | 987,0 | 790,0 | 790,0 | | |
| 40,8 | 1010,0 | 974,0 | 789,0 <i>h</i> 788,5 <i>k</i> | 782,0 <i>h</i> | | |
| 42,0 | 999,0 | 940,5 | 782,0 <i>h</i> 781,0 <i>k</i> | — | 777,0 <i>h</i> 774,0 <i>k</i> | |
| 42,5 | 993,0 | 918,0 | — | — | 777,0 <i>h</i> 774,0 <i>k</i> | 745,5 <i>h</i> 742,0 <i>k</i> |
| 43,0 | 988,0 | 900,0 | — | — | 777,0 <i>h</i> 774,0 <i>k</i> | 745,5 <i>h</i> 742,0 <i>k</i> |
| 43,5 | 980,0 | — | 882,0 | — | 776,0 <i>h</i> 774,0 <i>k</i> | 745,0 <i>h</i> 742,0 <i>k</i> |

Fortsetzung (Tabelle 1)

| Zusammen- setzung At% Te | Liqui- dus | Solidus | Haltepunkte, °C | | | | |
|--------------------------------|---------------|---------|-----------------|-------|----------------------------------|----------------|-----|
| 44,1 | 969,0 | — | 880,0 | — | 775,0 <i>h</i> 774,0 <i>k</i> | 742,0 <i>k</i> | |
| 45,0 | 952,0 | — | 880,0 | — | 774,0 | 742,0 | 695 |
| 46,5 | 928,0 | — | 880,0 | 874,0 | — | — | 690 |
| 47,5 | 894,0 | — | 880,0 | 873,0 | — | — | 690 |
| 48,4 | 878,0 | — | — | 873,0 | — | — | 690 |
| 50,0 | 878,0 | — | — | 873,0 | — | — | 685 |
| 52,0 | 891,0 | — | 873,0 | | | | |
| 52,4 | 894,0 | — | 873,0 | | | | |
| 53,0 | 895,5 | — | 873,0 | | | | |
| 53,5 | 896,5 | — | 874,0 | | | | |
| 54,0 | 898,0 | — | 874,0 | | | | |
| 54,5 | 898,5 | 891,0 | — | | | | |
| 55,1 | 899,5 | 897,0 | — | | | | |
| 56,0 | 900,5 | 900,5 | — | | | | |
| 57,0 | 899,0 | 892,0 | — | | | | |
| 58,0 | 896,5 | 883,0 | — | | | | |
| 59,0 | 894,0 | 872,0 | — | | | | |
| 60,0 | 890,0 | 860,0 | — | | | | |
| 66,7 | 861,5 | — | — | | | | |
| 70,0 | 845,0 | — | 448,5 | | | | |
| 80,0 | 780,0 | — | 448,5 | | | | |
| 90,0 | 678,0 | — | 448,5 | | | | |

Liquidustemperaturen wurden aus Kühlkurven, Solidustemperaturen aus Heizkurven ermittelt. Thermische Effekte, die beim Aufheizen bzw. Abkühlen bei verschiedenen Temperaturen auftraten, sind mit *h* bzw. *k* gekennzeichnet.

43,5 At% Te (880 °C) und einen kongruenten Schmelzpunkt bei 38 At% Te und 1021,5 °C. Sie scheint mit der von *Barstad*⁹ und *Stevens*¹⁷ gefundenen ungeordneten kubisch flächenzentrierten Phase identisch zu sein. Die tellurreiche Phasengrenze liegt nach *Stevens*¹⁷ bei 800 °C im Bereich 41,2—43,5 At% Te und nach *Ettenberg*¹³ bei 42,6 At% Te (800 °C) bis 43,2 At% Te (848 °C).

Für die nickelreiche Phasengrenze findet sich ein Wert von 38,8 At% Te bei 903 °C¹³. Ungefähr in dem gleichen Konzentrationsbereich ergaben isopiestiche Messungen⁵ bei 900 °C eine Phase zwischen 39,9 und 45,2 At% Te. Für noch nickelreichere Phasen^{5, 15} fanden sich keine Anhaltspunkte. Bei Zusammensetzungen mit weniger als 40 At% Te wandelt sich nach *Stevens*¹⁷ β_1 bei 770 °C mit einer geringen Enthalpie-

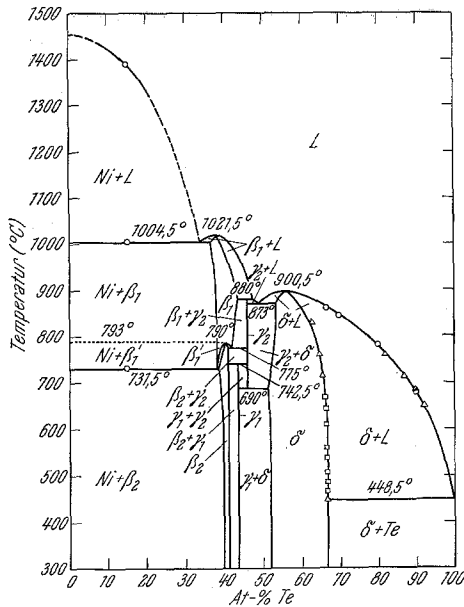


Abb. 1. $T-x$ -Zustandsdiagramm des Systems Nickel—Tellur. □ = Phasengrenzen nach *Ettenberg, Komarek und Miller*¹³, Δ = Phasengrenzen nach *Westrum und Machol*¹⁰ und *Machol*¹¹, ○ = eigene Messungen

änderung (0,11 kcal/Mol) in eine Überstruktur des kubisch flächenzentrierten Typs um (β_1'). In der vorliegenden Arbeit wurden zwischen 796 und 789 °C im Bereich von 37 bis 39,7 At% Te schwache, aber deutliche thermische Effekte gefunden. Da thermoanalytisch weder ein Zweiphasengebiet zwischen β_1 und β_1' noch ein invariantes Gleichgewicht beim Zusammentreffen der Umwandlungskurve mit dem tellurreichen Zweiphasengebiet (zwischen 39,5 und 39,7 At% Te) festgestellt werden konnte, ist die Umwandlung zwischen β_1 und β_1' höchstwahrscheinlich zweiter Ordnung. β_1 und β_1' sind nicht abschreckbar und wandeln sich in eine tetragonale Phase, β_2 , mit Defekt-Cu₂Sb-Struktur um^{8, 9, 17}. Bei 40,5 At% Te erfolgt diese Umwandlung scharf bei 790 °C. Mit abnehmendem Tellurgehalt fällt die Umwandlungstemperatur bei gleichzeitiger Aufspaltung bis auf einen invarianten Haltepunkt, der dem

eutektoiden Zerfall $\beta_1' = \alpha(\text{Ni}) + \beta_2$ entspricht. Der Haltepunkt war noch bei 15 At% Te deutlich nachzuweisen. Das Eutektoid liegt zwischen 37,5 und 38 At% Te und zwischen 734 °C (beim Aufheizen) und 729 °C (beim Abkühlen). Mit zunehmenden Tellurgehalt fällt die Umwandlungstemperatur von β_1 bei gleichzeitiger Aufspaltung ebenfalls zu einem eutektoiden Haltepunkt, der der Reaktion $\beta_1 = \beta_2 + \gamma_2$ ent-

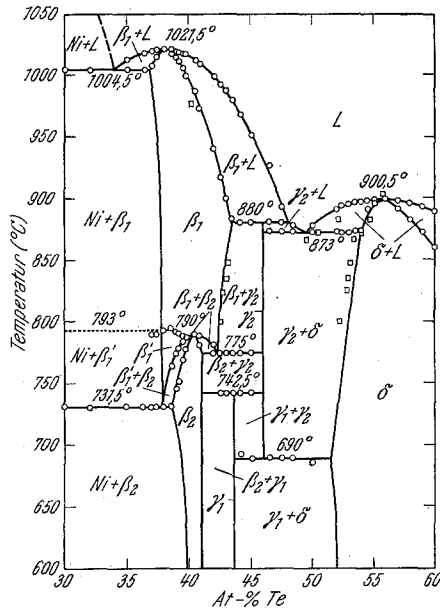


Abb. 2. $T-x$ -Zustandsdiagramm des Systems Nickel—Tellur (Ausschnitt). \square = Phasengrenzen nach *Ettenberg, Komarek und Müller*¹³, \circ = eigene Messungen

spricht, ab. Dieses Eutektoid liegt bei 42,5 At% Te zwischen 777 °C (beim Aufheizen) und 774 °C (beim Abkühlen). Im Vergleich dazu beobachtete *Stevens*¹⁷ die Umwandlung von β_1' in β_2 bei 710 °C und von β_1 in β_2 bei 775 °C. Der Homogenitätsbereich von β_2 hat seine maximale Ausdehnung zwischen 38,8 At% Te (731 °C) und 41 At% Te (775 °C). Die bei weiterem Abkühlen von tetragonalem β_2 auftretenden Umwandlungen wurden von *Barstad*⁹, *Kok*⁸ und *Stevens*¹⁷ untersucht. Nickelreiches β_2 geht bei 310 °C in eine orthorhombische, teilweise geordnete Überstruktur des Cu_2Sb -Typs über und bei 170 °C in eine monokline, geordnete Überstruktur desselben Typs. Für tellurreiches β_2 erfolgen die entsprechenden Umwandlungen bei 290 bzw. 130 °C.

Die am zweiten Eutektoid beteiligte Phase γ_2 bildet sich peritektisch bei 880 °C gemäß $\beta_1 + L = \gamma_2$ und zerfällt bei ungefähr 690 °C nach der

Reaktion $\gamma_2 = \gamma_1 + \delta$. Da der eutektoide Haltepunkt bei 45 At% Te noch deutlich erkennbar war und in einer Probe mit 46,5 At% Te unterhalb des Peritektikums bei 874 °C ein gerade noch feststellbarer weiterer Haltepunkt auftrat, der dem Eutektikum zwischen γ_2 und δ entspricht, muß die Zusammensetzung von γ_2 zwischen diesen beiden Konzentrationen liegen. Sie wurde von uns mit $\text{NiTe}_{0,85}$ (46 At% Te) festgelegt. Beim Zerfall von γ_2 , dessen Temperatur von ≈ 690 °C wegen der Unschärfe des Effekts nicht genau bestimmt werden konnte, erhält man neben δ die orthorhombische Phase γ_1 der Zusammensetzung bei $\text{NiTe}_{0,775}$ (43,7 At% Te). Ein, wenn auch schwacher thermischer Effekt bei 742,5 °C wird durch den peritektoiden Zerfall von γ_1 in γ_2 und β_2 verursacht.

Die hier gegebene Interpretation des Zustandsdiagramms im Bereich der Phasen γ_1 und γ_2 wird von folgenden Beobachtungen anderer Autoren unterstützt. Auf Grund isopiesticer Experimente bei 900 °C postulierten *Shchukarev* und *Apurina*⁵ eine Phase $\text{NiTe}_{0,82}$ (46,8 At% Te), wobei darauf hingewiesen werden soll, daß ein Vergleich ihrer anderen Ergebnisse mit dem Phasendiagramm in Abb. 1 die Annahme nahelegt, daß die tatsächliche Temperatur bei ihren Versuchen erheblich tiefer (50—100 °C) gelegen sein muß. *Ettenberg*¹³ untersuchte thermodynamische Eigenschaften mittels einer isopiesticen Gleichgewichtsmethode. Zwei Proben (in Run # 7 und # 4 in Abb. 2¹³) kamen bei 46 At% Te ins Gleichgewicht, doch wurden sie von den Autoren bei der Erstellung des Zustandsdiagramms nicht berücksichtigt. Sowohl *Barstad*⁹ als auch *Stevens*¹⁷ berichteten über die Existenz einer orthorhombischen Phase der Zusammensetzung von 43,5 At% Te. Eine bei 800 °C hergestellte und langsam abgekühlte Legierung dieser Zusammensetzung ergab eine von der hexagonalen abgeleitete orthorhombische Struktur, die sich während der Lagerung bei Raumtemperatur dermaßen änderte, daß die Abweichung von der idealen hexagonalen Struktur zunahm¹⁷. Beim Erhitzen wandelte sich die orthorhombische Struktur bei 740 °C mit einem geringen Wärmeeffekt in eine hexagonale um, die sich bei 820 °C in eine nickelreichere kubisch flächenzentrierte und eine tellurreichere hexagonale Phase vom NiAs-Typ mit den Gitterkonstanten $a = 3,962$ Å und $c = 6,248$ Å disproportionierte. Ein Vergleich der Gitterkonstanten zeigt aber, daß diese hexagonale Phase nicht der nickelreichen Grenzzusammensetzung der δ -Phase entsprechen kann, da der Wert der c -Achse um fast 0,9 Å größer ist als bei der δ -NiAs-Phase bei Raumtemperatur⁹ und eine Temperaturerhöhung auf 800 °C deren c -Achse nur um 0,15 Å vergrößert⁴. Ein Vergleich mit dem Phasendiagramm in Abb. 2 legt die Vermutung nahe, daß die beiden von *Stevens* gefundenen Effekte der peritektoiden Zersetzung von γ_1 bzw. dem Eutektoid $\beta_1 = \beta_2 + \gamma_2$ entsprechen und daß die beiden Phasen γ_1 und γ_2 eine

große Ähnlichkeit besitzen. Das würde auch erklären, daß *Kok*⁸ als Resultat von Hochtemperaturaufnahmen für die orthorhombische Phase eine Zusammensetzung von 47 At% Te annahm.

Die Phase γ_2 bildet mit der hexagonalen δ -Phase vom NiAs-Typ ein Eutektikum bei 873 °C und 49,5 At% Te. Die δ -Phase hat einen Homogenitätsbereich von maximal 52 At% Te (690 °C) bis 66,6 At% Te (448,5 °C) mit einem kongruenten Schmelzpunkt von 900,5 °C bei 56 At% Te. Die Temperaturen der tellurreichen Liquiduskurve stimmen sehr gut mit den Werten von *Westrum* und *Machol*^{10, 11} überein. Das Eutektikum zwischen der δ -Phase und Te wurde bei 448,5 °C gefunden. Wegen großer Unterkühlungserscheinungen konnte diese Temperatur nur aus Aufheizkurven ermittelt werden.

Die röntgenographischen Ergebnisse an Proben, die zwei Wochen bei 600 °C getempert und dann abgeschreckt wurden, stehen in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Eine Probe mit 41,06 At% Te enthielt die tetragonale β_2 -Phase mit den Gitterkonstanten $a = 3,775 \text{ \AA}$ und $c = 6,076 \text{ \AA}$, vergleichbar mit den Literaturwerten für eine Legierung mit 41,2 At% Te [$a = 3,782 \text{ \AA}$ und $c = 6,062 \text{ \AA}$ ^{8, 17}] und für eine mit 40,8 At% Te [$a = 3,781 \text{ \AA}$ und $c = 6,077 \text{ \AA}$ ⁹]. Eine gewisse Differenz ergibt sich insofern, als letztere Autoren beim Abschrecken der Legierung von 580 °C die orthorhombische Überstrukturphase erhielten und beim Abschrecken von 800 °C die tetragonale β_2 -Phase. Die Probe mit 43,11 At% Te bestand aus einer Mischung der Phasen β_2 und γ_1 , die Proben mit 43,96, 46,06 und 50,05 At% Te aus einer Mischung der Phasen γ_1 und δ . Für die orthorhombische γ_1 -Phase wurden folgende Gitterparameter berechnet: $a = 3,916 \text{ \AA}$, $b = 6,860 \text{ \AA}$, $c = 12,32 \text{ \AA}$. Zum Vergleich sind die von anderen Autoren gefundenen Werte angeführt: $a = 3,914 \text{ \AA}$, $b = 6,863 \text{ \AA}$, $c = 12,36 \text{ \AA}$ ⁸; $a = 3,912 \text{ \AA}$, $b = 6,872 \text{ \AA}$, $c = 12,375 \text{ \AA}$ ⁹; $a = 3,914 \text{ \AA}$, $b = 6,863 \text{ \AA}$, $c = 12,358 \text{ \AA}$ ¹⁷.

Zum Nachweis der thermoanalytisch bei 46 At% Te gefundenen γ_2 -Phase wurden Proben eine Woche bei 800 °C getempert und dann abgeschreckt. Die aus den Pulverdiagrammen erhaltenen Linien waren diffus, zeigten aber sonst dieselben Phasenverhältnisse wie die bei 600 °C getemperten Proben. Ab 44 At% Te waren sämtliche Proben zweiphasig und enthielten die hexagonale δ -Phase. Das bedeutet, daß der Zerfall der γ_2 -Phase sehr rasch erfolgt und das Phasengleichgewicht bei 800 °C durch Abschrecken nicht einzufrieren ist.

Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten der δ -NiAs-Phase von der Konzentration wurde ebenfalls an Proben untersucht, die zwei Wochen bei 600 °C getempert und dann abgeschreckt wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben. Während die a -Achse mit zunehmenden Tellurgehalt monoton abnimmt, geht sowohl die c -Achse als auch das Achsenverhältnis c/a durch ein deutliches Maximum. Für

Tabelle 2. Gitterkonstanten der NiAs-Phase im System Ni—Te

| Zusammensetzung | | Gitterkonstanten | | |
|-----------------|---------|------------------|-------|--|
| At% Te | a (Å) | c (Å) | c/a | |
| 50,05 | 3,965 | 5,358 | 1,351 | |
| 52,44 | 3,960 | 5,370 | 1,356 | |
| 55,46 | 3,933 | 5,376 | 1,367 | |
| 57,31 | 3,915 | 5,364 | 1,370 | |
| 59,93 | 3,888 | 5,338 | 1,373 | |
| 62,67 | 3,878 | 5,322 | 1,372 | |
| 64,15 | 3,865 | 5,297 | 1,370 | |

die c -Achse liegt der maximale Wert bei ≈ 55 At% Te, für das c/a -Verhältnis bei ~ 60 At% Te. Die Resultate stimmen gut mit den Werten von *Barstad*⁹ überein, doch zeigen unsere Parameter für die c -Achse ein betonteres Maximum. Auch die Ergebnisse von *Naud*¹⁴ korrespondieren im allgemeinen gut mit den anderen Meßwerten, doch zeigen sie für die c -Achse kein Maximum und liegen besonders an den Phasengrenzen merklich tiefer.

An dieser Stelle danken wir Frau Dr. *H. Mikler* für ihre Unterstützung bei der Anfertigung der Röntgenaufnahmen und Herrn Dr. *E. Reiffenstein* für zahlreiche Diskussionen und Anregungen.

Literatur

- ¹ *I. Oftung*, Z. physik. Chem. **128**, 135 (1927).
- ² *S. Tengnér*, Z. anorg. allgem. Chem. **239**, 126 (1938).
- ³ *W. Klemm* und *N. Fratini*, Z. anorg. allgem. Chem. **251**, 222 (1943).
- ⁴ *A. Schneider* und *K. H. Imhagen*, Naturwissensch. **44**, 324 (1957).
- ⁵ *S. A. Shchukarev* und *M. S. Apurina*, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Übersetzung) **5**, 1167 (1960).
- ⁶ *J. Barstad*, Dissertation, Univ. Oslo (1954).
- ⁷ *G. G. Dvoryankina* und *Z. Pinsker*, Kristallografiya **7**, 458 (1962); Soviet. Phys. Cryst. (Engl. Übersetzung) **8**, 364 (1964).
- ⁸ *R. G. Kok*, *G. A. Wiegers* und *F. Jellinek*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **84**, 1585 (1965).
- ⁹ *J. Barstad*, *F. Gronvold*, *E. Røst* und *E. Vestersjø*, Acta Chem. Scand. **20**, 2865 (1966).
- ¹⁰ *E. F. Westrum, Jr.*, und *R. E. Machol*, J. Chem. Phys. **29**, 824 (1958).
- ¹¹ *R. E. Machol*, Dissertation, Univ. Michigan, Ann Arbor (1957).
- ¹² *S. Furuse*, *K. Sette* und *A. Kjekshus*, Acta Chem. Scand. **19**, 257 (1965).
- ¹³ *M. Ettenberg*, *K. L. Komarek* und *E. Miller*, J. Solid State Chem. **1**, 583 (1970).
- ¹⁴ *P. de Meester de Betzembroeck* und *J. Naud*, Bull. Soc. Chim. Belges **80**, 107 (1971).
- ¹⁵ *E. Uchida* und *H. Kondoh*, J. Physic. Soc. Japan **11**, 21 (1956).

¹⁶ *A. L. N. Stevels, J. Bouwma und G. A. Wieggers*, 2nd Internat. Conf. Solid Comp. Trans. Elements, Twente (1967).

¹⁷ *A. L. N. Stevels*, Philips Res. Repts, Suppl., 9 (1969).

¹⁸ *L. Cambi, M. Elli und E. Giudici*, La Chimica e L'Industr. **51**, 795 (1969).

¹⁹ *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, S. 1047. New York: McGraw-Hill. 1958.

²⁰ *R. P. Elliott*, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, S. 675. New York: McGraw-Hill. 1965.

²¹ *F. A. Shunk*, Constitution of Binary Alloys, 2nd Suppl. S. 558. New York: McGraw-Hill. 1969.

²² *W. F. Roeser und S. Lonberger*, Natl. Bur. Std. (U.S.), Circ. No. 590 (1956).

²³ *A. Taylor und H. Sinclair*, Proc. Physic. Soc. [London] **57**, 108 (1945).