

УДК 541.123.6:546.22/24

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $TlBiS_2$ - $TlBiTe_2$ - Bi_2Te_3 - Bi_2S_3 **Я.И.ДЖАФАРОВ***Бакинский Государственный Университет**yasin.cafarov@hotmail.com*

Методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных относительно таллиевого электрода цепей изучена взаимная система $3Tl_2S+Bi_2Te_3 \leftrightarrow 3Tl_2Te+Bi_2S_3$ в области составов $TlBiS_2$ - $TlBiTe_2$ - Bi_2Te_3 - Bi_2S_3 . Построены политермические разрезы $TlBiS_2$ - Bi_2Te_3 , Bi_2S_3 - $TlBiTe_2$, изотермическое сечение при 400К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса. Установлено образование широких областей твердых растворов между соединениями $TlBiS_2$ и $TlBiTe_2$. Определены области гомогенности и первичной кристаллизации фаз, а также типы и координаты нон- и моновариантных равновесий в системе.

Ключевые слова: взаимная система Tl, Bi||S, Te, сульфиды таллия-висмута, теллуриды таллия-висмута, фазовая диаграмма, твердые растворы, поверхность ликвидуса

Известно, что для достижения высоких значений термоэлектрической добротности необходимо создание полупроводника, обладающего высокой электропроводностью, большой термосилой (термоэдс) и низкой теплопроводностью [1, 2]. Согласно А.Ф.Иоффе [3], эффективные термоэлектрические материалы следует искать среди узкозонных полупроводников, образованных постпереходными элементами 5 и 6 периодов. В настоящее время в качестве термоэлектрических материалов применяются легированные бинарные халькогениды Bi_2Te_3 , $PbTe$ и Sb_2Te_3 [1, 4, 5]. Более сложные, т.е. тройные и четверные халькогениды считаются более перспективными термоэлектриками. Среди них особое место занимают соединения таллия. Введение таллия в полупроводник, в том числе в теллурид висмута приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, повышению электропроводности и уменьшению теплопроводности. Установлено, что наилучшие термоэлектрические свойства проявляют соединения Tl_9BiTe_6 и $TlBiTe_2$ [6-8].

Тройные халькогениды полуметаллов на основе таллия $TlSb(Bi)X_2$ также являются трехмерными топологическими изоляторами [8-10].

Учитывая вышеизложенное, представляет интерес изучение фазовых равновесий во взаимной системе $3\text{Tl}_2\text{S} + \text{Bi}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow 3\text{Tl}_2\text{Te} + \text{Bi}_2\text{S}_3$ (А), так как можно ожидать образования в этой системе широких областей многокомпонентных полупроводниковых фаз переменного состава, обладающих термоэлектрическими свойствами.

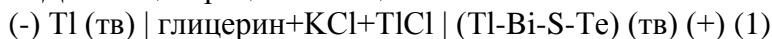
Ранее нами были представлены результаты физико-химического исследования системы (А) в концентрационной области $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{TlBiS}_2$ [11] и по разрезам $\text{TlBiS}_2(\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S})-\text{TlBiTe}_2$ [12]. Установлено, что разрез $\text{TlBiS}_2-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ практически квазибинарный и образует диаграмму состояния эвтектического типа. Стабильными ниже солидуса являются разрезы $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$, $\text{TlBiS}_2(\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S})-\text{TlBiTe}_2$. На основе соединения Tl_2S (α_1), Tl_2Te (α_2), Tl_9BiTe_6 (δ), TlBiS_2 (γ_1) и TlBiTe_2 (γ_2) образуются широкие области твердых растворов. α_1 -, γ_1 - и γ_2 -фазы расположены в виде полосы шириной 2-3 мол% и длиной 5, 19 и 17 мол%, соответственно, вдоль разрезов $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Tl}_2\text{Te}$ и $\text{TlBiS}_2-\text{TlBiTe}_2$ при температуре 400К. Области гомогенности α_2 - и δ -фаз значительно (~12%) проникают вглубь системы А.

Экспериментальная часть

Исходные соединения исследуемой системы TlBiS_2 , Bi_2S_3 , Bi_2Te_3 плавятся конгруэнтно при температурах 1043 [13], 1048 и 858 К [14], соответственно. TlBiTe_2 плавится моновариантно в интервале температур 820-830 К [15] и претерпевает полиморфное превращение при 775 К. Указанные халькогениды синтезированы сплавлением элементарных компонентов в вакуумированных (~ 10^{-2} Па) кварцевых ампулах при температурах несколько превышающих их точки плавления (30-50⁰) с последующим медленным охлаждением. Соединение TlBiTe_2 для полной гомогенизации отжигали при температуре 750К в течение 500 ч.

Синтезированные соединения были идентифицированы методами ДТА и РФА и затем использованы для приготовления сплавов системы $\text{TlBiS}_2-\text{TlBiTe}_2-\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{S}_3$ ампульным методом. Были приготовлены сплавы по разрезам $\text{TlBiS}_2-\text{Bi}_2\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{TlBiS}_2$, а также некоторые образцы вне этих разрезов. Синтезированные сплавы отжигали при температуре 750К в течение 800ч.

Эксперименты проводили методами ДТА (пирометр НТР-70, хромель-алюмелевые термопары), РФА (порошковый дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker), а также измерением микротвердости (прибор ПМТ-3) и ЭДС концентрационных цепей типа



Методики составления концентрационных цепей типа (1) и измерений ЭДС приведены в [16]. ЭДС измеряли компенсационным методом с помощью цифрового вольтметра В7-34А в интервале температур 300-380К.

Результаты и их обсуждение

При обработке экспериментальных данных нами были использованы литературные сведения по физико-химическим характеристикам исходных соединений и граничных систем [12-15, 17,18]. Результаты РФА равновесных сплавов с учетом данных [12,13,17,18] подтвердили стабильность концентрационной плоскости $3\text{Tl}_2\text{S}+\text{Bi}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow 3\text{Tl}_2\text{Te}+\text{Bi}_2\text{S}_3$ и позволили построить диаграмму твердофазных равновесий этой взаимной системы в области составов $\text{TlBiS}_2\text{-TlBiTe}_2\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ (В) (рис.1). Как видно, система (В) является обратимо-взаимной. В системе имеются четыре двухфазные ($\beta_1+\gamma_1$, $\gamma_1+\varepsilon$, $\gamma_2+\varepsilon$, $\beta_2+\gamma_2$) и три трехфазные ($\beta_1+\gamma_1+\varepsilon$, $\gamma_1+\gamma_2+\varepsilon$, $\varepsilon+\beta_2+\gamma_2$) поля. Области гомогенности γ_1 , γ_2 , β_1 , β_2 и ε -фаз проникают вглубь системы (В) не более, чем на 2 мол%. При определении и уточнении границ фазовых областей на диаграмме состояния использованы также результаты измерений ЭДС. На рис.1 в разных фазовых областях приведены значения ЭДС цепей типа (1) при 300К. Следует отметить, что отклонение значений ЭДС от соответствующих значений для соединений TlBiS_2 , TlBiTe_2 [19] и γ_1 -, γ_2 -фаз в системе (В) подтверждает образование заметных областей гомогенности на основе этих соединений.

Результаты ДТА, а также диаграмма твердофазных равновесий (рис.1) позволили построить политермические сечения $1,5\text{TlBiS}_2\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-}1,5\text{TlBiS}_2$ фазовой диаграммы, а также проекцию поверхности ликвидуса системы (В).

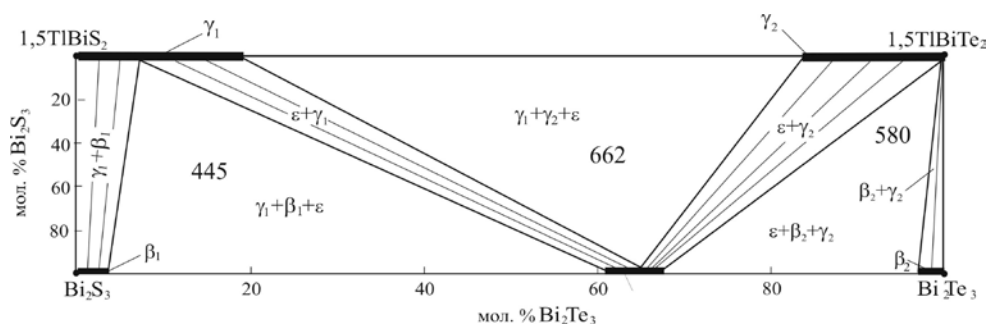


Рис.1. Диаграмма твердофазных равновесий системы $\text{TlBiS}_2\text{-TlBiTe}_2\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$

Поверхность ликвидуса системы (В) (рис.2) состоит из пяти полей, отвечающих первичной кристаллизации γ_1 -, γ_2 -, β_1 -, β_2 - и ε -фаз. Поля первичной кристаллизации фаз разграничены восемью кривыми монвариантных равновесий (табл.2) и девятью точками невариантных равновесий (табл.1).

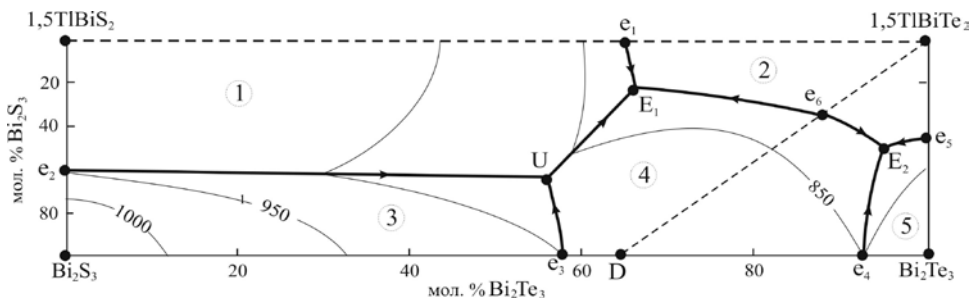


Рис.2. Проекция поверхности ликвидуса системы $1,5\text{TlBiS}_2\text{-TlBiTe}_2\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$. Области первичной кристаллизации фаз: 1- γ_1 ; 2- γ'_2 ; 3- β ; 4- ε ; 5- β_2 .

Типы и координаты нон- и моновариантных равновесий системы (B) приведены в табл.1 и 2.

Для более детального анализа процессов кристаллизации в системе (B) рассмотрим диагональные политермические разрезы (рис.3,4).

Разрез $1,5\text{TlBiS}_2\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (рис.3) является неквазибинарным. Ликвидус состоит из трех ветвей, отвечающих первичной кристаллизации γ_1 -, ε - и β_2 -фаз. Ниже ликвидуса в результате моновариантных реакций (кривые e_2U , UE_1 , e_6E_1 , e_6E_2 , e_4E_2 и e_5E_2 , табл.2) система переходит в трехфазные состояния $L+\gamma_1+\beta_1$, $L+\gamma_1+\varepsilon$, $L+\gamma_2+\varepsilon$, $L+\varepsilon+\beta_2$ и $L+\beta_2+\gamma_2$. Окончательная кристаллизация в области составов 7-14, 36-70, 76-96 мол% Bi_2Te_3 происходит по нонвариантным реакциям U, E_1 и E_2 (табл.1), в результате которых система переходит в трехфазные состояния $\gamma_1+\beta_1+\varepsilon$, $\gamma_1+\varepsilon+\gamma_2$, $\varepsilon+\beta_2+\gamma_2$. В области составов 2-7, 14-36, 70-76,96-98 мол% Bi_2Te_3 окончательная кристаллизация происходит по моновариантным реакциям e_2U , UE_1 , e_6E_1 и e_6E_2 , e_5E_2 и в субсолидусе формируются двухфазные поля $\gamma_1+\beta_1$, $\gamma_1+\varepsilon$, $\varepsilon+\gamma_2$ и $\beta_2+\gamma_2$.

Таблица 1

Нонвариантные равновесия в системе $1,5\text{TlBiS}_2\text{-TlBiTe}_2\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$

Точка на рис.2	Равновесие	Состав, мол %			T, K
		$1,5\text{TlBiS}_2$	$1,5\text{TlBiTe}_2$	Bi_2S_3	
D	$L \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$	-	-	35	898
e_1	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma'_2$	35	65	-	810
e_2	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \beta_1$	40	-	60	948
e_3	$L \leftrightarrow \beta_1 + \varepsilon$	-	-	42	895
e_4	$L \leftrightarrow \beta_2 + \varepsilon$	-	-	7	854
e_5	$L \leftrightarrow \gamma'_2 + \beta_2$	-	52	-	815
e_6	$L \leftrightarrow \gamma'_2 + \varepsilon$	-	70	10	820
E_1	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma'_2 + \varepsilon$	13	67	20	800
E_2	$L \leftrightarrow \gamma'_2 + \beta_2 + \varepsilon$	-	52	5	805

U	$L+\beta_1 \leftrightarrow \gamma_1+\varepsilon$	-	40	43	860
---	--	---	----	----	-----

Таблица 2

Нонвариантные равновесия в системе $TlBiS_2$ - $TlBiTe_2$ - Bi_2Te_3 - Bi_2S_3

Кривая на рис.2	Равновесие	Интервал температур, К
e_1E_1	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma'_2$	810-800
e_2U	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \beta_1$	948-860
e_3U	$L \leftrightarrow \beta_1 + \varepsilon$	895-860
e_4E_2	$L \leftrightarrow \beta_2 + \varepsilon$	854-805
e_5E_2	$L \leftrightarrow \gamma'_2 + \beta_2$	815-805
e_6E_1	$L \leftrightarrow \gamma'_2 + \varepsilon$	820-800
e_6E_2	$L \leftrightarrow \gamma'_2 + \varepsilon$	820-805
UE_1	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \varepsilon$	860-800

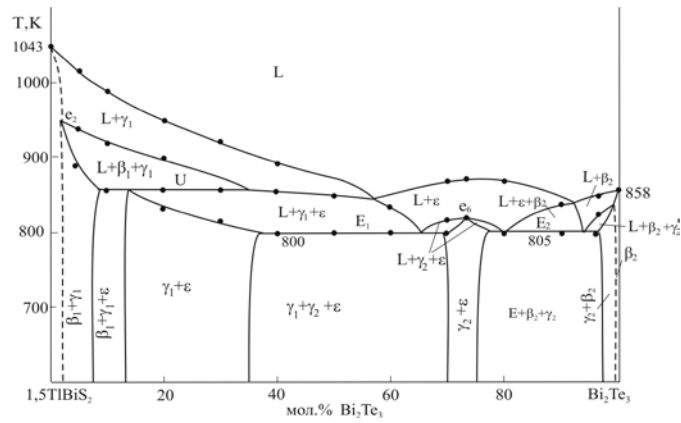


Рис.3. Политермический разрез $1,5TlBiS_2$ - Bi_2Te_3 фазовой диаграммы системы В.

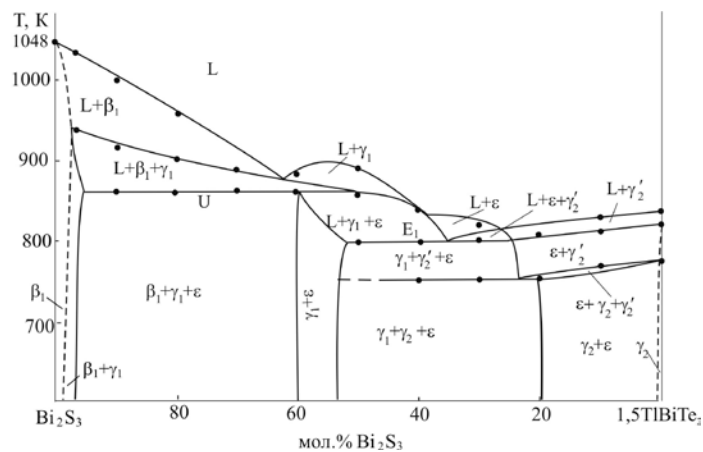


Рис.4. Политермический разрез Bi_2S_3 -1,5TlBiTe₂ фазовой диаграммы системы В.

Разрез Bi_2S_3 -1,5TlBiS₂ (рис.4) также является неквазибинарным. В твердом состоянии он пересекает гетерогенные области $\gamma_1+\beta_1$, $\gamma_1+\beta_1+\epsilon$, $\gamma_1+\epsilon$, $\gamma_1+\epsilon+\gamma_2$ и $\epsilon+\gamma_2$. Ликвидус состоит из четырех ветвей, соответствующих первичной кристаллизации β_1 -, γ_1 -, ϵ - и γ_2 '-фаз. Ниже ликвидуса находятся кривые моновариантных эвтектических равновесий $L\leftrightarrow\gamma_1+\beta_1$, $L\leftrightarrow\gamma_1+\epsilon$, $L\leftrightarrow\gamma_2'+\epsilon$ (табл.2). В результате формируются трехфазные области $L+\gamma_1+\beta_1$, $L+\gamma_1+\epsilon$, $L+\gamma_2'+\epsilon$. В области составов 2-25, 54-61, 96-98, 25-54 и 61-96 мол% Bi_2S_3 окончательная кристаллизация происходит по моновариантным (e_6E_1 , UE_1 и e_2U) и невариантным (E_1 , U) реакциям (табл.1,2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов //Успехи химии, 2008, т.77, №1, с.3-21
2. Kanatzidis M.G. The role of solid state chemistry in the discovery of new thermoelectric materials //Semiconductors and semimetals. / Ed. Terry M. Tritt San Diego; San Francisco; N.Y. Boston; London; Sydney; Tokyo: Academ. Press, 2001, v.69, p.51-98.
3. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.; Л.: АН СССР, 1960, 188с.
4. Khang Hoang, S.D.Mahanti. Atomic and electronic structures of thallium-based III-V-VI₂ ternary chalcogenides: Ab-initio calculations // Physical review, 2008, B77, p.205107
5. Goldshmid H.J. Electronic refrigeration. Pion Ltd, London, 1986, 277 p.
6. Yamanaka S., Kosuka A., Korosaki K. Thermoelectric properties of Tl₉BiTe₆// J. All. Comp., 2003, v.352, p.275-278
7. Kurosaki K., Kosuga A., Muta H., Yamanaka Sh. Thermoelectric properties of thallium compounds with extremely low thermal conductivity // Material transactions, 2005, v.46, №7, p.1502-1505
8. Chen Y.L., Liu Z.K., Analytis J.G., Zhang H.J., Yan B.H. et.al. Single Dirac cone topological surface state and unusual thermoelectric property of compound from a new topological insulator family // Phys. Rev. Lett, 2010, v.105, p.266401.
9. Еремеев С.В., Коротеев Ю.М., Чулков Е.В. Тройные халькогениды полуметаллов на основе таллия (Tl-V-VI₂)- новый класс трехмерных топологических изоляторов, Письма в ЖЭТФ, 2010, т.91, №11, с.664-668
10. Binghau Y., Lin C.X., Zngang H.J., Yam C.Y. et. al. Theoretical prediction of topological insulators in thallium-based III-V-VI₂ ternary chalcogenides. // EPL (Europhysics Letters), 2010, v.90, p.37002-37006
11. Джафаров Я.И., Рзаева Н.А., Бабанлы М.Б. Система Tl₂S-Tl₂Te-Tl₉BiTe₆-TlBiS₂ // Неорг.материалы, 2008, т.44, №11, с.1314-1318
12. Джафаров Я.И. Системы TlBiS₂(Bi₂Te₂S)-TlBiTe₂ // J.Qafqaz University, physics, 2013, №1, s.23-26
13. Бабанлы М.Б., Кесаманлы М.Ф., Кулиев А.А. Система Tl-Tl₂S-Bi₂S₃-Bi // Ж.Неорг.химии, 1988, т.33, №9, с.2471-2375
14. Абрикосов Н.Х. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975, 220с.
15. Pradel A.,Tedenac J.C., Brun G., Maurin M. Mise au point dans le ternaire Tl-Bi-Te. Existence de deux phases nonstoichiometriques de type TlBiTe₂. // J. Sol. Stat. Chem., 1982, v.5, №1, p.99-111.

16. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: Элм, 2011, 306 с.
17. Бабанлы М.Б., Ахмадьяр А., Кулиев А.А. Система $Tl_2Te-Bi_2Te_3-Te$ // Ж. Неорган. химии, 1985, т.30, №9, с. 2356-2361
18. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М.: Наука, 1967, 220 с.
19. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишев В.Т. Метод ЭДС в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку: БГУ, 1992, 322 с.

TlBiS₂-TlBiTe₂-Bi₂Te₃-Bi₂S₃ SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI

Y.I.CƏFƏROV

XÜLASƏ

DTA və RFA üsulları, həmçinin mikrobərkliyin və tallium elektroduna nəzərən qatılıq dövrələrinin EHQ-nin ölçülməsilə $3Tl_2S+Bi_2Te_3 \leftrightarrow 3Tl_2Te+Bi_2S_3$ qarşılıqlı sistemi TlBiS₂-TlBiTe₂-Bi₂Te₃-Bi₂S₃ qatılıq sahəsində öyrənilmişdir. Sistemin TlBiS₂-Bi₂Te₃ və Bi₂S₃-TlBiTe₂ politermik kəsikləri, 400K-də izotermik kəsiyi, həmçinin likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur. Göstərilmişdir ki, tədqiq edilən sistem TlBiS₂ və TlBiTe₂ birləşmələr əsasında geniş bərk məhlul sahələrilə xarakterizə olunur. Fazaların homogenlik və ilkin kristallaşma sahələri, həmçinin non- və monovariant tarazlıqların tipləri və koordinatları müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: Tl, Bi||S, Te qarşılıqlı sistemi, tallium-bismut sulfidləri, tallium-bismut telluridləri, faza diaqramı, bərk məhlullar, likvidus səthi

PHASE EQUILIBRIA IN THE TlBiS₂-TlBiTe₂-Bi₂Te₃-Bi₂S₃ SYSTEM

Y.I.JAFAROV

SUMMARY

The phase equilibria in the TlBiS₂-TlBiTe₂-Bi₂Te₃-Bi₂S₃ concentration area of the $3Tl_2S+Bi_2Te_3 \leftrightarrow 3Tl_2Te+Bi_2S_3$ mutual system were established using the X-Ray powder diffraction and differential thermal analyses, as well as measurements of microhardness and EMF of concentration chains. TlBiS₂-Bi₂Te₃ and Bi₂S₃-TlBiTe₂ polythermal sections and isothermal section at 400K as well as the projection of the liquids surface have been constructed. It was found experimentally that the system is characterized by a wide solid solubility fields between TlBiS₂ and TlBiTe₂ compounds. The homogeneity and primary crystallization fields as well as the types and coordinates of non- and monovariant equilibria were determined.

Keywords: mutual Tl, Bi||S, Te system, thallium-bismuth sulfides; thallium-bismuth tellurides; phase diagram; solid solution; liquidus surface

Поступило в редакцию: 28.05.2013 г.

Подписано к печати: 02.07.2013 г.