

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ

 $Tl_2Te-Tl_4SnTe_3-Tl_9BiTe_6$ 

Г.Б.ДАШДИЕВА, Ф.Н.ГУСЕЙНОВ, М.Б.БАБАНЛЫ

babanly\_mb@rambler.ru

Методами ДТА, РФА и измерением микротвердости изучены фазовые равновесия в системе  $Tl_2Te-Tl_4SnTe_3-Tl_9BiTe_6$  (А). Построены Т-х диаграмма граничной квазибинарной системы  $Tl_4SnTe_3-Tl_9BiTe_6$ , ряд политермических внутренних разрезов и проекции поверхностей ликвидуса и солидуса системы (А). Показано, что концентрационный треугольник (А) практически полностью охвачен твердыми растворами со структурой  $Tl_5Te_3$  ( $\delta$ -фаза). Вблизи  $Tl_2Te$  обнаружены узкие области существования  $\alpha$ -фазы на основе этого соединения и гетерогенных смесей, содержащих, кроме  $\alpha$ -и  $\delta$ -фаз, металлической фазы на основе теллура.

Трехкомпонентные теллуриды теллура с  $p^2$ - и  $p^3$ -элементами являются низкоомными полупроводниками, а некоторые из них, например,  $Tl_9BiTe_6$ , обладают хорошими термоэлектрическими свойствами [1]. Поэтому тройные системы  $Tl-V^{IV}(V^V)-Te$  (где  $V^{IV}-Sn, Pb; V^V-Sb, Bi$ ) изучены подробно и результаты в основном, обобщены в ряде фундаментальных изданий и трудов [2-6]. Эти исследования показали, что указанные системы характеризуются образованием тройных соединений типов  $Tl_4V^{IV}Te_3$ ,  $Tl_9V^VTe_6$  и  $TlV^VTe_2$ . Соединения первых двух типов изоструктурны и являются тройными аналогами теллурида теллура  $Tl_5Te_3$  (тетрагональная сингония Пр.гр.  $I4/mcm$ ,  $a=8,929$ ;  $c=12,62 \text{ \AA}$ ,  $z=4$  [7]).

Соединения  $Tl_4SnTe_3$  и  $Tl_9BiTe_6$  плавятся конгруэнтно при 828 К [8] и 830 К [9], имеют следующие параметры кристаллической решетки:  $a=8,82$ ;  $c=13,01 \text{ \AA}$  [10] и  $a=8,855$ ;  $c=13,048 \text{ \AA}$  [11], соответственно. Изоструктурность этих соединений и близость параметров их кристаллических решеток позволяет ожидать образования между ними широких и неограниченных твердых растворов. С другой стороны, соединение  $Tl_4SnTe_3$  имеет широкую область гомогенности по разрезу  $Tl_2Te-SnTe$  (12-40 мол% SnTe) [8], а соединение  $Tl_9BiTe_6$ - по разрезу  $Tl_2Te-Bi_2Te_3$  (0-11 мол%  $Bi_2Te_3$ ) [9].

Учитывая вышеизложенное нами, с целью получения новых четырехкомпонентных фаз переменного состава на основе  $Tl_4SnTe_3$  и  $Tl_9BiTe_6$ , исследованы фазовые равновесия в системе  $Tl_2Te-Tl_4SnTe_3-Tl_9BiTe_6$ .

## Эксперименты и их результаты

Для построения Т-х-у диаграммы системы  $Tl_2Te-Tl_4SnTe_3-Tl_9BiTe_6$  (А) нами были синтезированы исходные теллуриды. Синтезы проводили сплав-

лением стехиометрических количеств элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ( $\sim 10^{-3}$  Па) кварцевых ампулах при температурах, на  $\sim 50^\circ$  выше точки плавления синтезируемого соединения. Поскольку все эти соединения плавятся конгруэнтно, то они легко кристаллизуются в гомогенном виде при охлаждении ампул в режиме выключенной печи. Завершенность синтеза контролировали методами ДТА и РФА. Определенные нами температуры плавления  $Tl_2Te$  (698 К),  $Tl_4SnTe_3$  (823 К) и  $Tl_9BiTe_6$  (830 К) и кристаллографические параметры практически совпадали с литературными данными.

Сплавы системы (А) также готовили сплавлением в условиях вакуума из исходных теллуридов. Масса каждого сплава составляла - 0,5г. Для получения практически равновесных сплавов, их после сплавления медленно охлаждали до 650К ( $\sim 40^\circ$  ниже температуры плавления легкоплавкого компонента- $Tl_2Te$ ) и выдерживали при этой температуре в течение  $\sim 1000$ ч.

Исследования проводили методами ДТА, РФА и измерения микротвердости. Термограммы снимали на фоторегистрирующем пирометре НТР-72 с комбинированными хромель-алюмелевыми термопарами, РФА проводили методом порошка на рентгендифрактометре ДРОН-2 ( $CuK \alpha$  -излучение), микротвердость тщательно шлифованных поверхностей образцов измеряли на приборе ПМТ-3 (нагрузка 20 г) по методике [12].

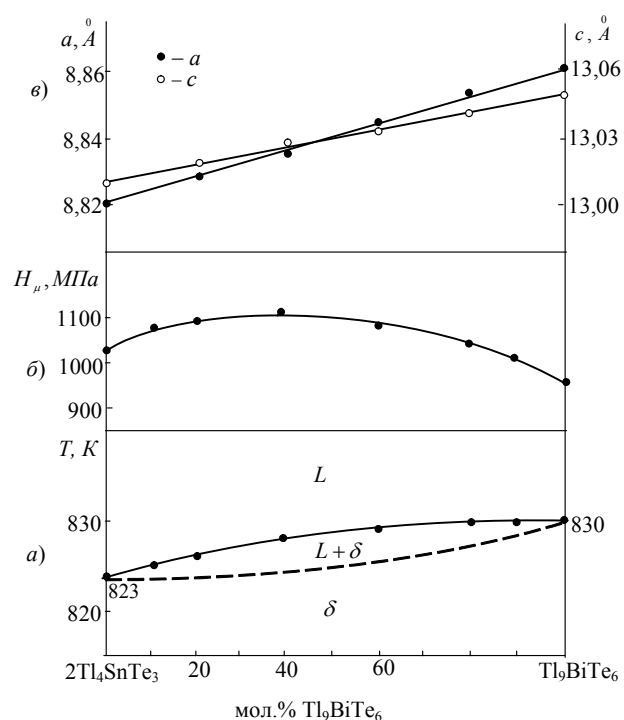
По данным ДТА построили Т-х диаграмму граничной системы  $Tl_4SnTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$  (рис. 1а). Как видно, эта система квазибинарна и характеризуется неограниченной взаимной растворимостью компонентов как в жидком (L), так и в твердом ( $\delta$  -фаза) состояниях. Интересно, что несмотря на очень близкие температуры плавления исходных соединений (823 и 830 К), на фазовой диаграмме этой системы точка экстремума не образуется. Термограммы всех сплавов характеризуются четкими, практически изотермическими пиками плавления. Поэтому кривая солудуса нами проведена пунктирами и область  $L + \delta$  выделена условно.

Такой вид Т-х диаграммы может реализоваться в системах, где взаимодействие исходных компонентов в обоих агрегатных состояниях очень близко к идеальному [13].

РФА подтвердил однофазность сплавов  $Tl_4SnTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$  во-всей области сплавов. Их порошкограммы хорошо индицировались в приближении тетрагональной структуры типа  $Tl_5Te_3$ . На рис. 1в представлены графики концентрационной зависимости параметров решетки, которые подчиняются правилу линейности Vegarda.

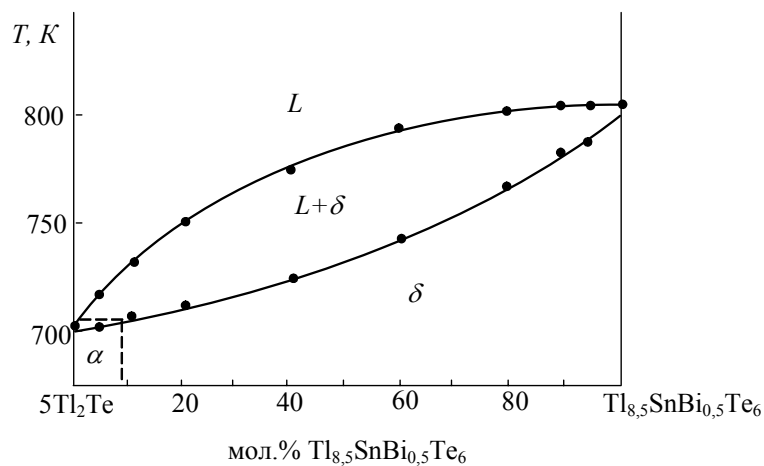
Результаты измерений микротвердости (рис. 1б) также находятся в соответствии с Т-х диаграммой. Все сплавы характеризуются одним значением микротвердости, а их зависимость от состава выражается кривой с очень пологим максимумом. Это свидетельствует о незначительной упругой деформации кристаллической решетки исходных тройных соединений при образовании твердых растворов между ними.

Таким образом, совокупность полученных результатов позволяет характеризовать квазибинарную систему  $Tl_4SnTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$  как модельную квазиидеальную.



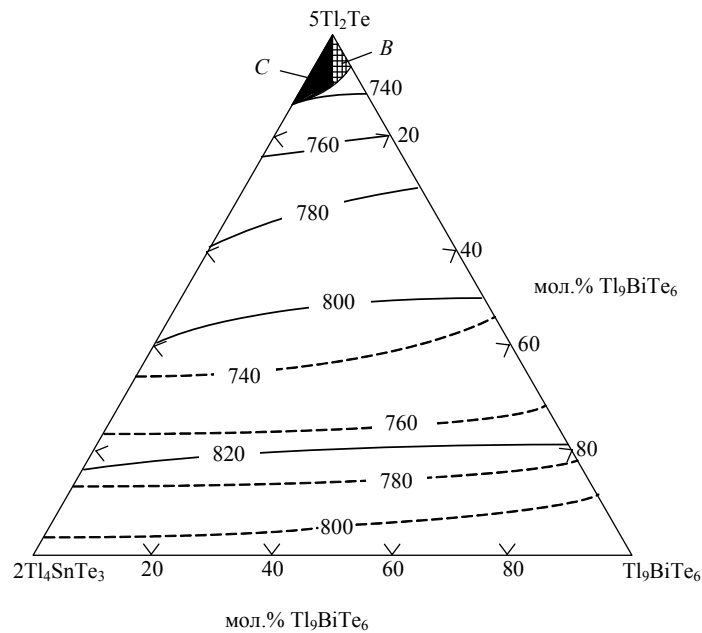
**Рис.1.** Диаграмма состояния (а) системы  $Tl_4SnTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$ , зависимость микротвердости (б) и параметров кристаллической решетки от состава (в).

Для построения объемной фазовой диаграммы системы (А) нами были изучены ее лучевые сечения  $Tl_2Te$ - $Tl_{8,25}Sn_{1,5}Bi_{0,25}Te_6$ ,  $Tl_2Te$ - $Tl_{8,5}SnBi_{0,5}Te_6$  и  $Tl_2Te$ - $Tl_{8,75}Sn_{0,5}Bi_{0,75}Te_6$ . Все эти сечения имели качественно идентичные формы и позволили определить температуры поверхностей ликвидуса и солидуса на Т-х-у диаграмме системы (А). Одно из этих сечений представлено на рис. 2.



**Рис.2.** Политермическое сечение  $Tl_2Te$ - $Tl_{8,5}SnBi_{0,5}Te_6$  фазовой диаграммы системы (А).

Как видно из рис.2 разрез  $Tl_2Te-Tl_{8,5}SnBi_{0,5}Te_6$  характеризуется наличием непрерывного ряда твердых растворов. Причем исходная фаза



**Рис.3.** Проекция поверхностей ликвидуса и солидуса системы  $Tl_2Te-Tl_4SnTe_3-Tl_9BiTe_6$ . Изотермы на поверхности ликвидуса обозначены сплошными линиями, солидуса — пунктирами. *B* — область гомогенности  $\alpha$ -фазы, *C* — гетерогенные сплавы, содержащие металлическую фазу на основе  $Tl$ .

$Tl_{8,5}SnBi_{0,5}Te_6$  ведет себя как химическое соединение с определенной точкой плавления (827 К).

Кривые солидуса и ликвидуса на оси ордината этой фазы нами не соединены лишь для формального соблюдения условия неквазибинарности этого разреза. Из рис. 2 также следует, что в отличие от граничной системы  $Tl_4SnTe_3-Tl_9BiTe_6$  на этом политермическом разрезе системы (А) температурный интервал между кривыми ликвидуса и солидуса достаточно большой (до  $60-65^\circ$ ).

РФА сплавов по разрезу  $Tl_2Te-Tl_{8,5}SnBi_{0,5}Te_6$  показал, что сплав состава 5 мол%  $Tl_{8,5}SnBi_{0,5}Te_6$  имеет дифракционную картину совершенно идентичную с  $Tl_2Te$ , а все остальные сплавы имеют структурный тип  $Tl_5Te_3$ . Мы предполагаем, что на этом разрезе при составе  $\sim 7-8$  мол%  $Tl_{8,5}SnBi_{0,5}Te_6$  происходит морфотропное фазовое превращение  $\alpha \leftrightarrow \delta$  (где  $\alpha$  — твердые растворы на основе  $Tl_2Te$ ). Отметим, что аналогичное фазовое превращение было обнаружено в системе  $Tl_2Te-Tl_9BiTe_6$  вблизи  $Tl_2Te$  [9].

Проекция Т-х-у диаграммы системы (А) представлена на рис.3. Изотермы на поверхности ликвидуса указаны сплошными кривыми, а на поверхно-

сти солидуса-пунктирами. На основании рис.3 можно выбрать состав раствора-расплава для выращивания монокристаллов  $\delta$ -фазы любого состава.

На рис.3 заштрихованная площадь отвечает области гомогенности  $\alpha$ -фазы, а площадь, показанная черным цветом – области, в которой стабильность системы (А) нарушается. При кристаллизации расплавов из этой области получают трехфазные смеси, включающие, кроме  $\alpha$ - и  $\delta$ - фаз также металлическую фазу на основе таллия. Объяснение этого необычного явления дано в работе [8].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yamanaka S., Kosuka A., Korosaki K. -J. All. Comp., 2003, v.352, p.275-278.
2. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под ред. А.В.Новоселовой и В.Б.Лазарева. М.: Наука, 1979, 339 с.
3. Лазарев В.Б., Беруль С.И., Салов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах  $A^I-B^V-C^{VI}$ . М.: Наука, 1983, 160 с.
4. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Ge, Si, Sn, Pb). М.: Наука, 1991, 368 с.
5. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишов В.Т. Метод электродвижущих сил в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку: Изд. БГУ, 1992, 322 с.
6. Бабанлы М.Б. Физико-химические основы получения и термодинамика трехкомпонентных халькогенидов таллия. Автореф. докт. дисс. М.: МГУ, 1987, 38 с.
7. Bhan S., Shubert K. -J. Less. Common. Metals, 1970, v.20, №3, p. 229-235.
8. Готук А.А., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, т.15, №8, с.1356-1361
9. Бабанлы М.Б., Ахмадьяр А., Кулиев А.А. Ж. Неорган. химии, 1985, т. 30, №9, с. 2356-2360
10. Bradtmöller S., Böttcher P. N- Z. anorg. allg. Chem., Bd 619, 1993, p.1155-1160.
11. Doert T., Böttcher P. – Z. Kristallogr., 1994, Bd. 209, s.95.
12. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1969, 248 с.
13. Каменцкая Д.С. Влияние межмолекулярного взаимодействия на тип диаграммы состояния. В.кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. – М.: Металлургия, 1949, с.113-121.

### **$Tl_2Te-Tl_4SnTe_3-Tl_9BiTe_6$ SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI**

**Q.B.DAŞDIYEVA, F.N.HÜSEYNOV, M.B.BABANLI**

#### **XÜLASƏ**

DTA, RFA və mikrobərkliyin ölçülməsi üsulları ilə  $Tl_2Te-Tl_4SnTe_3-Tl_9BiTe_6$  (A) sistemində faza tarazlıqları öyrənilmişdir.  $Tl_4SnTe_3-Tl_9BiTe_6$  kvazibinar sisteminin T-x diaqramı, (A) sisteminin bir sıra daxili politermik kəsikləri, likvidus və solidus səthlərinin proyeksiyaları qurulmuşdur.

Göstərilmişdir ki, (A) sistemi  $Tl_2Te$  ilə zəngin (>90 mol%) olan qatılıq sahəsi istisna olmaqla,  $Tl_5Te_3$  tipli tetraqonal quruluşa malik bərk məhlulların əmələ gəlməsilə səciyyələnir.  $Tl_2Te$  ilə zəngin sahədə sistemin stabilliyi pozulur – xəlitələrdə tallium əsasında metallik faza müşahidə olunur.

## PHASE EQUILIBRIUMS IN THE $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ SYSTEM

Q.B.DASHDIYEVA, F.N.HUSSEYNOV, M.B.BABANLY

### SUMMARY

Phase equilibria in  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_4\text{SnTe}_3-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$  system were investigated using DTA, X-ray phase methods and measurement of microhardness. The T-x diagram of quasi-binary  $\text{Tl}_4\text{SnTe}_3-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$  system, some internal polythermal projections of system (A) and projections of liquidus and solidus surfaces were constructed.

It was shown, that the system (A) is characterized by formation of solid solutions with  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  type tetragonal structure except concentration area which is very abundant (>90 mole %) with  $\text{Tl}_2\text{Te}$ . The stability of the system is broken in areas which are abundant with  $\text{Tl}_2\text{Te}$  – metallic phase on the basis of thallium is observed in alloys.