

## KİMYA

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ  $Tl_5Te_3$ - $Tl_9NdTe_6$ - $Tl_9SbTe_6$   
И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

С.З.ИМАМАЛИЕВА, Ф.Н.ГУСЕЙНОВ, М.Б.БАБАНЛЫ

*Бакинский Государственный Университет**babanly\_mb@rambler.ru*

*Методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных цепей относительно таллиевого электрода изучены фазовые равновесия в системе  $Tl_5Te_3$ - $Tl_9NdTe_6$ - $Tl_9SbTe_6$ . Построен ряд политермических сечений и изотермическое сечение при 780 К фазовой диаграммы, а также проекции поверхностей ликвидуса и солидуса. Показано, что система характеризуется неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях. Твердые растворы кристаллизуются в тетрагональной структуре типа  $Tl_5Te_3$  (Пр. гр. I4/mcm).*

**Введение**

Низкоомные полупроводники на основе теллуридов тяжелых металлов, в том числе РЗЭ, относятся к перспективным веществам для создания термоэлектрических материалов. Варьирование состава и параметров кристаллической структуры открывает широкие возможности для оптимизации их термоэлектрических свойств [1, 2].

Теллурид таллия  $Tl_5Te_3$ , обладающий термоэлектрическими свойствами, в силу особенностей своей кристаллической структуры [3, 4] имеет ряд тройных аналогов, полученных путем как катионных, так и анионных замещений.

В работе [5] были рассмотрены особенности строения  $Tl_5Te_3$  и его тройных аналогов и объяснено существование соединений типов  $Tl_9BTe_6$  ( $B^{3+}$ ) и  $Tl_4BTe_3$  ( $B^{2+}$ ).

В ряде работ [6-8] изучено физико-химическое взаимодействие в системах, состоящих из  $Tl_5Te_3$  и его тройных аналогов. Установлено, что все эти системы характеризуются образованием непрерывных твердых растворов замещения.

В данной работе с целью получения новых четверных твердых растворов со структурой  $Tl_5Te_3$  исследованы фазовые равновесия в системе  **$Tl_5Te_3$ - $Tl_9NdTe_6$ - $Tl_9SbTe_6$  (I)**.

Фазовые равновесия, кристаллическая структура и термодинамические

свойства тройной системы Tl-Sb-Te подробно изучены в ряде работ [9-11]. Показано [9], что в системе Tl-Sb-Te существуют два тройных соединения:  $Tl_9SbTe_6$  с конгруэнтным плавлением при 800 К и  $TlSbTe_2$  с перитектическим разложением при 755 К. Соединение  $Tl_9SbTe_6$  образует непрерывный ряд твердых растворов с  $Tl_5Te_3$  и  $Tl_2Te$ , что приводит к образованию широкой полосы твердых растворов ( $\delta$ ) в области составов  $Tl_2Te$ - $Tl_5Te_3$ - $Tl_9SbTe_6$ . Изотермы парциальных молярных функций таллия, построенные на основании измерений ЭДС, подтверждают образование  $\delta$ -фазы с широкой областью гомогенности [10].

Авторами работы [11] установлено, что соединение  $Tl_9SbTe_6$  является низкосимметричной тройной разновидностью  $Tl_5Te_3$ . По данным [11],  $Tl_9SbTe_6$  кристаллизуется в пр. гр.  $I4/m$  и имеет тетрагональную решетку с параметрами  $a=8,828 \text{ \AA}$ ,  $c=13,001 \text{ \AA}$ .

При изучении фазовых равновесий в системе Tl-Nd-Te [5,12] установлено образование ряда тройных соединений, в том числе с составами  $Tl_9NdTe_6$  и  $Tl_4NdTe_3$ . Также показано [5], что соединения  $Tl_9NdTe_6$  и  $Tl_4NdTe_3$  являются фазами переменного состава ( $\delta$ -фаза) – их области гомогенности практически полностью охватывают концентрационный треугольник  $Tl_2Te$ - $Tl_5Te_3$ - $Tl_4NdTe_3$ . Индексирование порошковых рентгенограмм показало, что эти соединения являются структурными аналогами  $Tl_5Te_3$ . По данным [13], соединение  $Tl_9NdTe_6$  имеет следующие параметры тетрагональной решетки:  $a=8,888$ ,  $c=13,014 \text{ \AA}$ ;  $Z=2$ .

### Экспериментальная часть

Конгруэнтно плавящиеся соединения  $Tl_5Te_3$  (723 К) и  $Tl_9SbTe_6$  (800 К) синтезированы нами сплавлением элементарных компонентов в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах при температурах несколько ( $30$ - $50^0$ ) превышающих их точки плавления. По данным [10], соединение  $Tl_9NdTe_6$  разлагается по перитектической реакции при 810 К и полностью переходит в жидкое состояние при 1120 К. Поэтому после сплавления его для полной гомогенизации подвергали термическому отжигу при 750 К в течение 1000ч. Все синтезированные соединения идентифицировали методами ДТА и РФА.

Сплавы системы (I) готовили сплавлением предварительно синтезированных исходных теллуридов в условиях вакуума с последующим гомогенизирующим отжигом при температуре  $\sim 700$ К в течение  $\sim 800$ ч. Однако, ДТА и РФА литых образцов отожженных при этих условиях показали их неоднородность. На термограммах присутствовали по несколько эндоэффектов, а рентгенограммы содержали наряду с линиями отражения  $Tl_2Te$  и  $Tl_5Te_3$  ряд других дифракционных линий.

Для ускорения взаимодействия на межфазных границах литые образцы были стерты в порошок, тщательно перемешены, запрессованы в таблетки и отожжены при тех же условиях.

Повторное проведение ДТА и РФА этих образцов показали их однофазность.

Эксперименты проводили методами ДТА (пирометр НТР-72 и двухкоординатный самописец, хромель-алюмелевые термопары) и РФА (X'Pert MPD фирмы Philips,  $CuK_{\alpha 1}$ -излучение), а также измерением микротвердости (микротвердомер ПМТ-3, нагрузка 20г) и ЭДС концентрационных цепей типа

(-)Tl (тв.) | глицерин, KCl+TlCl | [Tl-Nd-Sb-Te] (тв) (+) (A)

в интервале температур 300-430К.

Для измерения ЭДС цепей типа (А) нами были приготовлены электроды, электролит, собраны электрохимические ячейки. Левый электролит готовили прикреплением металлического таллия (чистота не менее 99,99%) на молибденовый токоотвод.

Учитывая окисление таллия в воздухе даже при комнатной температуре, левые электроды до сборки ячейки хранили в глицерине, с которым металлический таллий непосредственно не взаимодействует [14].

Правые электроды готовили запрессовыванием стертых в порошок равновесных сплавов исследуемых систем на молибденовые токоотводы в виде цилиндрических таблеток массой 0,3-0,5 г.

Электролитом служил глицериновый раствор KCl с добавлением TlCl. Учитывая недопустимость присутствия влаги и кислорода в электролите глицерин, тщательно обезвоживали и обезгаживали откачкой при температуре ~450 К, использовали безводные, химически чистые KCl и TlCl.

Методики составления электрохимической ячейки и измерений ЭДС подробно описаны в [15, 16]. ЭДС измеряли компенсационным методом с помощью цифрового вольтметра В7-34А.

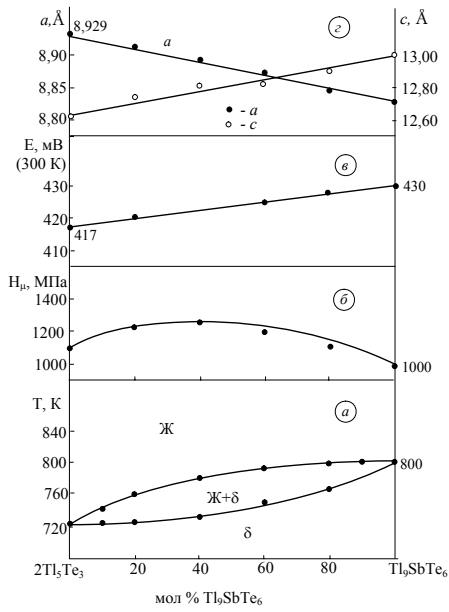
### Результаты и их обсуждение

T-x диаграмма системы  $Tl_5Te_3-Tl_9NdTe_6$  построена нами в работе [6]. Фазовые диаграммы двух других граничных составляющих –  $Tl_5Te_3-Tl_9SbTe_6$  и  $Tl_9NdTe_6-Tl_9SbTe_6$  системы (I) построены нами (рис.1,2). Установлено, что первая система квазибинарна и характеризуется неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях, а вторая – неквазибинарна из-за инконгруэнтного характера плавления соединения  $Tl_9NdTe_6$  по перитектической реакции  $Tl_9NdTe_6 \rightarrow Ж + Tl_6Nd_4Te_9$  (X-фаза). В области составов 0-50%  $Tl_9NdTe_6$  (рис.2) из расплавов первично кристаллизуются  $\delta$ -твердые растворы. Из расплавов с большим содержанием  $Tl_9NdTe_6$  – первично выделяются кристаллы X-фазы, а затем по перитектической реакции ( $Ж + X \rightarrow \delta$ ) –  $\delta$ -фаза. Трехфазную область  $Ж + X + \delta$  не удалось разграничить по данным ДТА. Она выделена нами пунктиром.

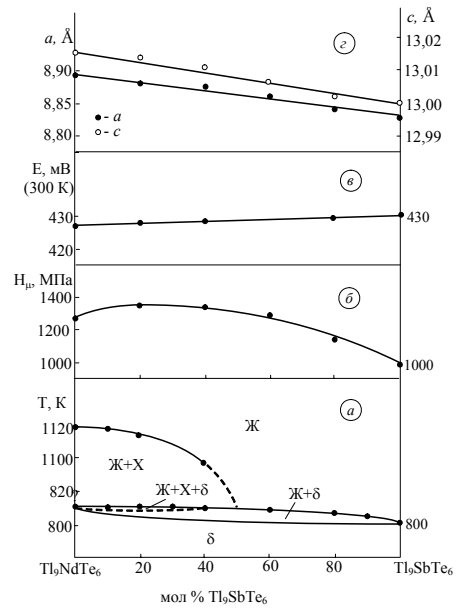
РФА, а также измерения микротвердости и ЭДС цепей типа (А) подтверждают наличие непрерывных рядов твердых растворов в системах  $Tl_5Te_3-Tl_9SbTe_6$  и  $Tl_9NdTe_6-Tl_9SbTe_6$ . Порошкограммы всех сплавов хорошо индцировались в тетрагональной структуре типа  $Tl_5Te_3$ , а зависимости параметров решетки от состава практически линейны (табл.).

Рентгенограммы  $Tl_9NdTe_6$  и одного сплава из области  $\delta$ -фазы представлены на рис.3 Как видно из рис.3, дифрактограмма сплава  $Tl_9Nd_{0,6}Sb_{0,4}Te_6$  (разрез  $Tl_9NdTe_6-Tl_9SbTe_6$ , состав 40 мол%  $Tl_9SbTe_6$ ) качественно идентична порошковой рентгенограмме  $Tl_9NdTe_6$ .

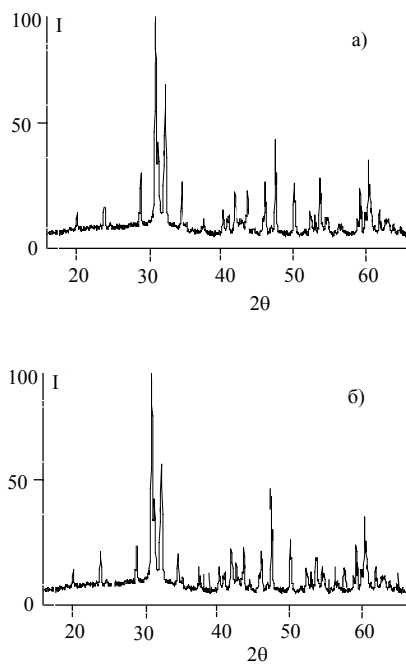
Проекция поверхностей ликвидуса и солидуса системы (I) приведены на рис.4. Ликвидус состоит из двух полей, отвечающих первичной кристаллизации  $\delta$  и X-фаз. Кривая ab, разграничивающая эти поля характеризуется моновариантным перитектическим равновесием  $Ж + X \leftrightarrow \delta$ . Солидус системы (I) состоит только из одной поверхности (пунктирные кривые), отвечающей кристаллизации  $\delta$ -твердых растворов.



**Рис.1.** Фазовая диаграмма системы  $Tl_5Te_3$ - $Tl_9SbTe_6$  (а), зависимости микротвердости (б), ЭДС цепей типа (А) (в) и параметров кристаллической решетки (г) от состава.



**Рис.2.** Фазовая диаграмма системы  $Tl_9NdTe_6$ - $Tl_9SbTe_6$  (а) зависимости микротвердости (б), ЭДС цепей типа (А) (в) и параметров кристаллической решетки (г) от состава.



**Рис.3.** Порошковые рентгенограммы соединения  $Tl_9NdTe_6$ (а) и сплава  $Tl_9Nd_{0,6}Sb_{0,4}Te_6$  (б).

$H_{\mu}$ -х диаграммы характеризуются кривыми с пологим максимумом, а E-х диаграммы – монотонным изменением ЭДС в зависимости от состава, что характерно для систем с неограниченными твердыми растворами (рис.1б,в; 2б,в, табл.).

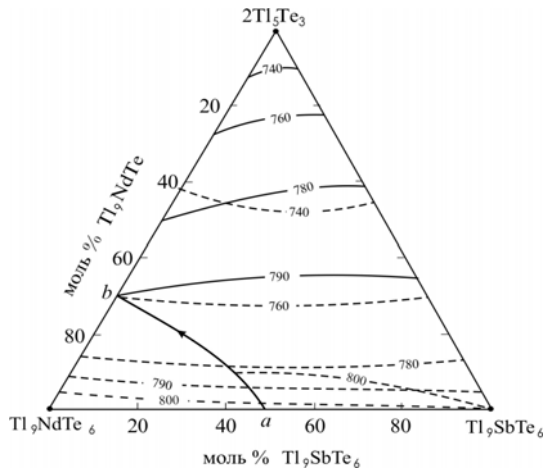


Рис.4. Проекция поверхностей ликвидуса и солидуса системы (I).

Результаты исследования одного из внутренних сечений фазовой диаграммы системы (I) представлены на рис.5 и в табл., которые однозначно показывают наличие в нем непрерывных твердых растворов.

Следует отметить, что как на рис.5, так и по другим взаимно-перпендикулярным политермическим сечениям системы (I) направления коннод в двухфазных областях Ж+δ носят практически лучевой характер, что наглядно демонстрируют изотермические сечения T-х-у диаграммы, одно из которых представлено на рис.6.

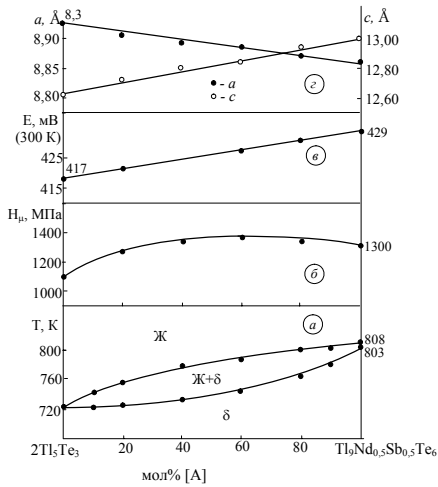


Рис.5. Фазовая диаграмма системы  $Tl_5Te_3$ - $[Tl_9Nd_{0.5}Sb_{0.5}Te_6]$  (а), зависимости микротвердости (б), ЭДС цепей типа (А) (в) и параметров кристаллической решетки (г) от состава.

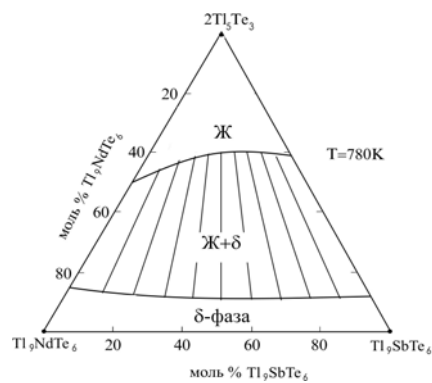


Рис.6. Изотермическое сечение системы  $Tl_5Te_3$ - $Tl_9NdTe_6$ - $Tl_9SbTe_6$  при 780К.

Таблица

Некоторые свойства фаз в системе  $Tl_5Te_3-Tl_9NdTe_6-Tl_9SbTe_6$ 

Фаза	$T_{пл}, K$	Параметры тетрагональной решетки, Å		H, МПа	E, мВ (300 К)
		a	c		
$Tl_5Te_3$	723	8,929	12,62	1130	416
$Tl_9SbTe_6$	800	8,829	13,001	1000	430
$Tl_9NdTe_6$	810; 1120	8,888	13,014	1230	428
$Tl_{9,8}Sb_{0,2}Te_6$	730-760	8,901	12,740	1220	421
$Tl_{9,6}Sb_{0,4}Te_6$	735-770	8,882	12,810	1250	-
$Tl_{9,4}Sb_{0,6}Te_6$	750-775	8,862	12,890	1140	425
$Tl_{9,2}Sb_{0,8}Te_6$	765-798	8,850	12,900	1100	428
$Tl_9Nd_{0,8}Sb_{0,2}Te_6$	807-810; 1118	8,876	13,013	1330	427
$Tl_9Nd_{0,6}Sb_{0,4}Te_6$	805-810; 1100	8,882	13,011	1320	428
$Tl_9Nd_{0,4}Sb_{0,6}Te_6$	803-809	8,862	13,005	1300	-
$Tl_9Nd_{0,2}Sb_{0,8}Te_6$	802-805	8,837	13,002	1160	429
$Tl_{9,8}Nd_{0,1}Sb_{0,1}Te_6$	725-755	8,902	12,720	1275	420
$Tl_{9,6}Nd_{0,2}Sb_{0,2}Te_6$	730-780	8,901	12,800	1320	-
$Tl_{9,4}Nd_{0,3}Sb_{0,3}Te_6$	742-785	8,882	12,850	1390	422
$Tl_{9,2}Nd_{0,4}Sb_{0,4}Te_6$	761-800	8,875	12,901	1350	426

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008, т.77, №1, с.3-21.
2. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Земсков В.С. Перспективные термоэлектрические материалы на основе слоистых тетрадимитоподобных халькогенидов. // Перспективные материалы, 2000, №5, с. 23-32.
3. Schewe I., Böttcher P., Schnering H.G. The crystal structure of  $Tl_5Te_3$  and its relationship to the  $Cr_5B_3$  // Z.Kristallogr., 1989, b.188, p.287-298.
4. Bhan S, Shubert K. Kristallstruktur von  $Tl_5Te_3$  and  $Tl_2Te_3$ . // J. Less. Common. Metals, 1970, b.20, №3, p.229-235.
5. Имамалиева С.З., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б. Новые теллуриды таллия- неодима // Неорганические материалы, 2008, т.44, №9, с.1054-1057.
6. С.З.Имамалиева, Ф.Н.Гусейнов, М.Б.Бабанлы. Фазовая диаграмма системы  $Tl_5Te_3-Tl_4PbTe_3-Tl_9NdTe_6$  и некоторые свойства твердых растворов // Хим.проблемы, 2008, №4, с.23.
7. Бабанлы М.Б., Гусейнов Ф.Н., Имамалиева С.З., Дашдиева Г.Б. Новые полупроводниковые фазы переменного состава в четверных системах  $Tl-Nd(Pb)-Bi-Te$ . / Материалы II Межд.конф. «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии», Астрахань, 2008, с.132-135.
8. Имамалиева С.З., Салимов З.Э., Гусейнов Ф.Н., Бабанлы М.Б. Полупроводниковые твердые растворы в системах  $Tl_5Te_3-Tl_4Nd(Cu)Te_3-Tl_9BiTe_6$  / Сб. статей. Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии. Томск, 2008, т.1, с.30-31
9. Бабанлы М.Б., Азизулла А., Кулиев А.А. Система  $Tl-Sb-Te$  // Ж. Неорганической химии, 1985, т.30, №4. с.1051-1059.
10. Бабанлы М.Б., Ахмадьяр А, Кулиев А.А. / Термодинамические свойства промежуточных фаз в системах  $Tl-Sb(Bi)-Te$  // Ж.Физ.химии, 1985. т.59, №3, с.676-678.

11. Doert T., Boetcher P. Crystal Structure of Antimony Nonathallium Hexatelluride  $SbTl_9Te_6$ // Z.Kristallogr., 1994, v.209, №96, p.90.
12. Имамалиева С.З., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б. Характер фазообразования в системе  $Tl_2Te-Nd_2Te_3$ . Вестник БГУ, 2005, №4, с.18-24.
13. Бабанлы М.Б., Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Садыгов Ф.М. Соединения  $Tl_9LnTe_6$  (Ln-Ce, Sm, Gd) – новые структурные аналоги  $Tl_5Te_3$ . //Азербайджанский Химический Журнал, 2009, №2, с.13.
14. Турова Н.Я., Новоселова А.Л. Спиртовые производные щелочных, щелочноземельных металлов, магния и таллия (I) // Успехи химии, 1956, т.34, №3, с.385-433.
15. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишов В.Т. Метод электродвижущих сил в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку: БГУ, 1992, 317 с.
16. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: Академкнига, 2003, 334 с.

### **$Tl_5Te_3$ - $Tl_9NdTe_6$ - $Tl_9SbTe_6$ SİSTEMİNİN FAZA TARAZLIQLARI VƏ BƏRK MƏHLULLARIN BƏZİ XASSƏLƏRİ**

**S.Z.İMAMƏLİYEVƏ, F.N.HÜSEYNOV, M.B.BABANLI**

#### **XÜLASƏ**

DTA, RFA, EHQ və mikrobərkliyin ölçülməsi üsulları ilə  $Tl_5Te_3$ - $Tl_9NdTe_6$ - $Tl_9SbTe_6$  sistemində faza tarazlıqları öyrənilmişdir. Sistemin likvidus və solidus səthlərinin proyeksiyaları, faza diaqramının bəzi izo- və politermik kəsikləri, həmçinin kristal qəfəs parametrlərinin, EHQ-nin və mikrobərkliyin tərkibdən asılılıq qrafikləri qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, sistem  $Tl_5Te_3$  tipli tetraqonal quruluşa malik qeyri-məhdud bərk məhlulların əmələ gəlməsilə xarakterizə olunur.

### **PHASE EQUILIBRIUM OF $Tl_5Te_3$ - $Tl_9NdTe_6$ - $Tl_9SbTe_6$ SYSTEM AND SOME PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS**

**S.Z.IMAMALIYEVƏ, F.N.HUSEYNOV, M.B.BABANLY**

#### **SUMMARY**

Phase equilibriums in the  $Tl_5Te_3$ - $Tl_9NdTe_6$ - $Tl_9SbTe_6$  system were investigated using DTA, EMF, X-ray methods and measurement of microhardness. Projection of liquidus and solidus surfaces, some isothermal and polithermal sections of phase diagram and graphics of dependence of microhardness, EMF and parameters of crystal cage on concentration were constructed. It is defined, that the system is characterized by the formation of non-limited solid solutions with tetragonal structure of  $Tl_5Te_3$  type.