

KİMYA

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ТЕЛЛУРИДОВ Tl и Tm(Yb)

М.Б.БАБАНЛЫ, С.З.ИМАМАЛИЕВА, Ф.М.САДЫГОВ
Бакинский Государственный Университет
babanly_mb@rambler.ru

Предпринята попытка синтеза новых структурных аналогов Tl_5Te_3 в системах Tl-Tm-Te и Tl-Yb-Te. Методами ДТА, РФА и МСА показано существование тройного соединения Tl_9TmTe_6 . Установлено, что оно плавится incongruently при 810K и кристаллизуется в тетрагональной решетке типа Tl_5Te_3 с параметрами $a=8.887$, $c=13.011\text{Å}$, $Z=2$. В системе Tl-Yb-Te сплавы с составами Tl_9YbTe_6 и Tl_4YbTe_3 даже после тщательного термического отжига (650K, 2000ч.) оказались двухфазными смесями Tl_5Te_3+YbTe и $Tl_2Te+YbTe$, соответственно.

Введение

Теллуриды тяжелых металлов и многокомпонентные фазы на их основе относятся к перспективным веществам для разработки термоэлектрических материалов [1-3].

Соединение Tl_5Te_3 обладает термоэлектрическими свойствами и в силу особенностей строения кристаллической решетки (Пр.гр. I4/mcm, $a=8,929$; $c=12,620\text{Å}$) [4] имеет ряд тройных структурных аналогов.

Наиболее типичными представителями катионзамещенных тройных аналогов Tl_5Te_3 являются соединения Tl_9BiTe_6 , Tl_9SbTe_6 , Tl_4PbTe_3 и Tl_4SnTe_3 , выявленные при изучении фазовых равновесий в соответствующих тройных системах [5-8]. Эти соединения обладают термоэлектрическими свойствами, а одно из них – Tl_9BiTe_6 имеет рекордно высокие термоэлектрические показатели [3, 9].

При изучении фазовых равновесий в системе Tl-Nd-Te были выявлены тройные соединения Tl_9NdTe_6 и Tl_4NdTe_3 , кристаллизующиеся в тетрагональной структуре типа Tl_5Te_3 [10]. А в работе [11] были синтезированы и идентифицированы новые соединения типа Tl_9LnTe_6 с некоторыми другими РЗЭ (Ce, Sm, Gd).

В данной работе приведены результаты поиска новых тройных структурных аналогов Tl_5Te_3 в системах Tl-Tm(Yb)-Te.

Эксперименты и их результаты

Известно [12], что для тулия наиболее характерна степень окисления 3+, а для иттербия 2+ и 3+. Сопоставление кристаллографических радиусов при координационном числе VI иона Yb^{2+} (1,16 Å) с соответствующими радиусами Sn^{2+} (1,16) и Pb^{2+} (1,18), а также ионов Tm^{3+} (0,86) и Yb^{3+} (0,858) с Tl^{3+} (0,880), Sb^{3+} (0,80) и Bi^{3+} (1,02) показывает возможность образования тройных соединений Tl_9TmTe_6 , Tl_9YbTe_6 и Tl_4YbTe_3 – структурных аналогов Tl_5Te_3 . В пользу этого предположения свидетельствует также факт существования Tl_4NdTe_3 и некоторых соединений типа Tl_9LnTe_6 (Ln–Ce, Nd, Sm, Gd) [10,11]. Учитывая вышеизложенное, мы предприняли попытку синтезировать соединения с составами Tl_9TmTe_6 , Tl_9YbTe_6 и Tl_4YbTe_3 .

Сплавы (каждый массой 1г.) синтезировали прямым взаимодействием стехиометрических количеств соответствующих элементарных компонентов (таллий–ТЛ-000, теллур–ТВ-3, тулий –ТуМ-0, иттербий –ИтМ-0) в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах при 1000–1100 К с последующим медленным охлаждением в режиме выключенной печи. Для каждого состава синтезировали по три образца для исследования различными методами.

Исследования сплавов проводили методами ДТА (фоторегистрирующий пирометр НТР-72), РФА (дифрактометр ДРОН-2,0, CuK_α -излучение) и МСА (металлографический микроскоп МИМ-7).

ДТА и РФА литого негомогенизированного сплава Tl_9TmTe_6 показали его неоднородность. На термограмме (рис.1в) присутствовало несколько термических эффекта, а рентгенограмма кроме линий отражения Tl_2Te и Tl_5Te_3 , содержала ряд других дифракционных линий.

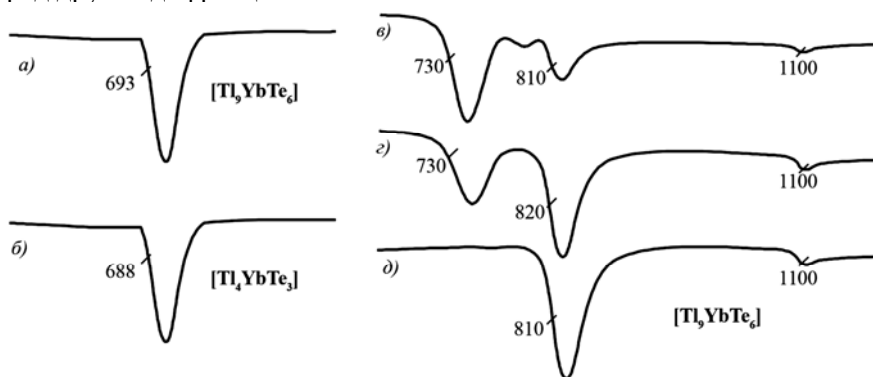


Рис. 1. Термограммы нагревания сплавов Tl_9YbTe_6 (а), Tl_4YbTe_3 (б) и Tl_9TmTe_6 : в) литый негомогенизированный сплав; г) отжиг при 750К в течение 500 ч; д) отжиг при 750К в течение 2000 ч.

Совершенно иная картина наблюдалась при исследовании негомогенизированных сплавов $[\text{Tl}_9\text{YbTe}_6]$ и $[\text{Tl}_4\text{YbTe}_3]$ (здесь и далее в квадратной скобке указаны гетерогенные сплавы). Термограммы содержали один единственный пик (рис.1а,б), что с учетом кристаллографических радиусов Yb^{3+} и Tl^{3+} указывало на возможность образования данных соединений с конгруэнтным плавлением. Однако, результаты РФА показали, что дифрактограмма сплава с составом $[\text{Tl}_9\text{YbTe}_6]$ помимо рефлексов, присущих Tl_5Te_3 , содержит также линии отражения YbTe , а сплава $[\text{Tl}_4\text{YbTe}_3]$ состоит из совокупности линий отражения Tl_2Te и YbTe .

Учитывая, что известные тройные телуриды таллия с лантаноидами образуются по перитектической реакции и их гомогенное состояние достигается с трудом [10, 11], синтезированные сплавы были подвергнуты длительному термическому отжигу: сплав Tl_9TmTe_6 – при 750К, а $[Tl_9YbTe_6]$ и $[Tl_4YbTe_3]$ - при 650К в течение 500ч.

Термограмма сплава Tl_9TmTe_6 после термической обработки значительно отличалась от первоначальной термограммы (рис.1г). Интенсивности низкотемпературных эндозффектов значительно уменьшились, а площади высокотемпературных пиков, наоборот, увеличились. На порошковой рентгенограмме сплава наблюдалось повышение интенсивности линий отражения, характерных для структурного типа Tl_5Te_3 . Однако, присутствие дифракционных линий других фаз указывало на незавершенность синтеза. Увеличение продолжительности отжига до 2000ч. привело к получению практически однофазного сплава Tl_9TmTe_6 , о чем свидетельствовали результаты ДТА (рис.1д), МСА (рис.2) и РФА.

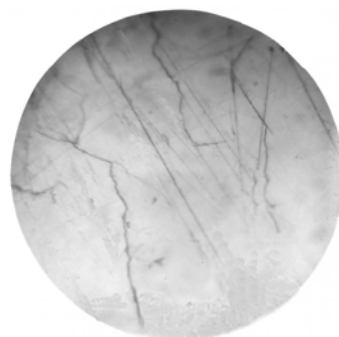


Рис.2. Результаты МСА соединения Tl_9TmTe_6

На термограмме исчез термический эффект при 730К, а термический эффект при 810 К, отвечающий перитектическому разложению, стал более интенсивным и четким. Слабо выраженный термический эффект при 1100 К, по видимому, соответствует полному переходу образца в жидкое состояние.

Дифракционная картина Tl_9TmTe_6 была качественно идентична рентгенограмме Tl_5Te_3 и с помощью компьютерной программы Powder-2 рассчитаны (табл.) параметры его тетрагональной решетки: $a=8.887$, $c=13.011\text{\AA}$, $Z=2$.

В то же время термическая обработка не повлияла на фазовые состояния сплавов $[Tl_9YbTe_6]$ и $[Tl_4YbTe_3]$: их термограммы и порошковые рентгенограммы не претерпевали изменений.

Сопоставление штрих-рентгенограмм этих сплавов с рентгеновскими данными для Tl_2Te , Tl_5Te_3 и $YbTe$ (рис.3) наглядно показывает их двухфазность.

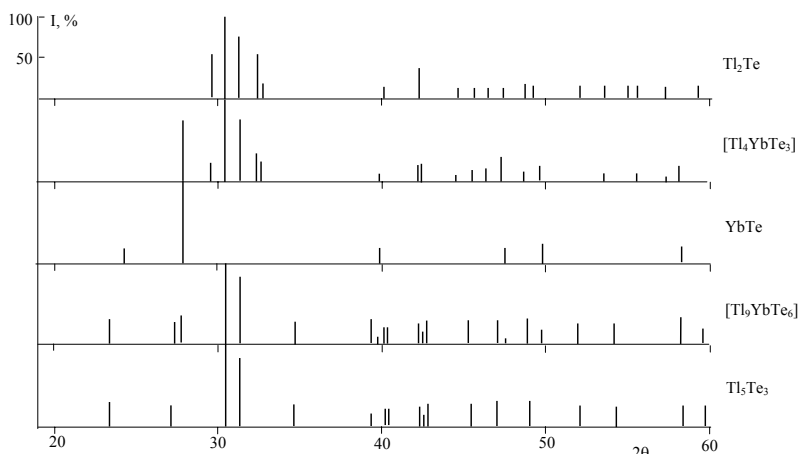


Рис.3. Штрих-рентгенограммы Tl_5Te_3 , $[Tl_9YbTe_6]$, $YbTe$, $[Tl_4YbTe_3]$ и Tl_2Te .

Результаты микроструктурного анализа также подтвердили двухфазность сплавов с составами $[Tl_9YbTe_6]$ и $[Tl_4YbTe_3]$ (рис.4).

Таким образом, полученные данные показывают, что в отличие от других вышеуказанных лантаноидов Yb с таллием не образует тройных соединений Tl_9YbTe_6 и Tl_4YbTe_3 . По-видимому, на диаграмме твердофазовых равновесий системы Tl-Yb-Te теллуриды таллия Tl_2Te и Tl_5Te_3 образуют стабильные конноды с единственным теллуридом иттербия - YbTe. Разрез $Tl_2Te-[Yb_2Te_3]$, на котором находится сплав состава $[Tl_9YbTe_6]$ пересекает конноду Tl_5Te_3-YbTe .

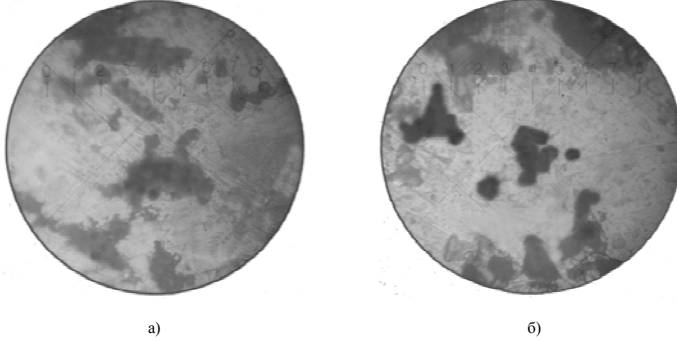


Рис.4. Результаты микроструктурного анализа сплавов $[Tl_9YbTe_6]$ (а) и $[Tl_4YbTe_3]$ (б)

Совокупность полученных результатов позволила утверждать, что четкие пики на термограммах указанных сплавов при 720 и 695К отвечают эвтектикам систем Tl_5Te_3-YbTe и $Tl_2Te-YbTe$, вырожденным вблизи этих теллуридов таллия. Температуры указанных эффектов всего на 3÷8 К ниже точек плавления Tl_5Te_3 и Tl_2Te , соответственно.

Таблица

Результаты индирования рентгенограммы соединения Tl_9TmTe_6

№	2θ	d	I	h k l
	19.6191	4.5212	10	1 1 2
	23.3715	3.8031	11	2 1 1
	28.3733	3.1433	15	2 2 0
	30.4730	2.9311	100	2 1 3
	31.6017	2.8290	80	2 2 2
	34.1222	2.6255	9	2 0 4
	40.5590	2.2235	9	4 0 0
	42.1204	2.1436	15	3 2 3
	42.4600	2.1272	15	3 1 4
	42.4619	2.1271	15	4 1 1
	45.4370	1.9945	13	3 3 2
	46.9990	1.9318	20	4 1 3
	49.6352	1.8352	10	4 0 4
	53.9998	1.6968	9	4 2 4
	59.9005	1.5429	22	5 2 3

В заключение отметим резкое отличие характера физико-химического взаимодействия в системе Tl-Yb-Te от других систем Tl-Ln-Te. По нашему мнению это связано с особенностью электронного строения иттербия, который имеет электронную конфигурацию, качественно аналогичную с элементами подгруппы цинка и как указанные элементы образует только один теллурид YbTe. Следует обратить внимание на то, что элементы подгруппы цинка (V^{II}), в отличие от Sn и Pb не образуют соединений типа $Tl_4V^{II}Te_3$. Это, по-видимому, связано с более высокой термодинамической стабильностью $V^{II}Te$ по сравнению с $V^{IV}Te$.

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. и др. Перспективные термоэлектрические материалы на основе слоистых тетрадимитоподобных халькогенидов // Перспективные материалы, 2000, №5, с. 23-32.
3. Yamanaka S., Kosuka A., Korosaki K. Thermoelectric properties of Tl_9BiTe_6 // J. All. Comp., 2003, v.352, p.275-278.
4. 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, Bd188, p.287-298.
5. Бабанлы М.Б., Ахмадьяр А., Кулиев А.А. Система $Tl_2Te-Bi_2Te_3-Te$ // Ж. Неорган. химии, 1985, т. 30, №9, с. 2356-2359.
6. Бабанлы М.Б., Азизулла А., Кулиев А.А. Система Tl-Sb-Te. // Ж. Неорган. химии, 1985, т.30, №4, с.1051-1059.
7. Берг Л.Г., Латыпов З.М. Исследование системы $Tl_2Te-PbTe$ // Докл. АН СССР, 1969, т.185, №2, с.335-337.
8. Готук А.А., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системах $Tl_2Te-SnTe$ и $Tl_2Te-PbTe$ // Уч.зап.Азерб. Гос.Ун-та, сер.химия, 1978, №3, с.50.
9. Wolfing B., Kloc C., Teubner J., Bucher E. High performance thermoelectric Tl_9BiTe_6 with an extremely low thermal conductivity // Phys. Rev. Let., 2001, v.36, №19, p.4350-4353.
10. Имамалиева С.З., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б. Новые теллуриды таллия - неодима // Неорган.материалы, 2008, т.44, №9, с.1054-1057.
11. 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 // Азерб. Хим. Журнал, 2009, №2, с.122-125.
12. Неорганическая химия // Под ред. акад. Ю.Д.Третьякова, т.1. Физико-химические основы неорганической химии. М.: Издательский центр "Академия", 2004, 240 с.

Tl VƏ Tm (Yb) TELLURİDLƏRİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ QARŞILIQLI TƏSİRİ

M.B.BABANLI, S.Z.İMAMƏLİYEVƏ, F.M.SADIQOV

XÜLASƏ

Tl-Tm-Te və Tl-Yb-Te sistemlərində Tl_5Te_3 birləşməsinin struktur analoqlarının sintezinə cəhd edilmişdir. DTA, RFA və mikroquruluş analizi üsulları ilə müəyyən edilmişdir ki, Tl_9TmTe_6 tərkibli birləşmə mövcuddur. O, 810 K temperaturda inkonqruent əriyir və parametrləri $a=8.887$, $c=13.011\text{Å}$, $Z=2$ olan Tl_5Te_3 tipli tetraqonal qəfəsdə kristallaşır. Tl-Yb-

Te sisteminin Tl_9YbTe_6 və Tl_4YbTe_3 tərkibli xəlitələri, hətta uzunmüddətli termiki emaldan (600 K, 2000 saat) sonra da homogenləşmirlər, müvafiq olaraq Tl_5Te_3+YbTe və $Tl_2Te+YbTe$ ikifazlı qarışıqlarından ibarətdirlər.

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION OF Tl AND Tm (Yb) TELLURIDES

M.B.BABANLY, S.Z.IMAMALIYEVA, F.M.SADIGOV

SUMMARY

The authors have tried to synthesize new structural Tl_5Te_3 analogues in Tl-Tm-Te and Tl-Yb-Te systems. By DTA, XRD and MSA methods the existence of ternary Tl_9TmTe_6 compound is shown. This compound incongruently melts at 810K and crystallizes in tetragonal lattice of Tl_5Te_3 type with $a=8.887$, $c=13.011\text{\AA}$, $Z=2$ parametres. In Tl-Yb-Te system alloys with Tl_9YbTe_6 and Tl_4YbTe_3 compositions even after longtime careful thermal annealing (650K, 2000h.) consist of two-phase mixes $Tl_5Te+YbTe$ and $Tl_2Te+YbTe$, accordingly.