

НОВЫЕ ТЕЛЛУРИДЫ ТАЛЛИЯ С ИНДИЕМ И ЗОЛОТОМ

М.Б.Бабанлы, С.З.Имамалиева, Ф.М.Садыгов

Бакинский государственный университет

Синтезированы новые тройные соединения Tl_9InTe_6 и Tl_9AuTe_6 – структурные аналоги Tl_5Te_3 . Индексированием порошковых рентгенограмм определены параметры их тетрагональной решетки (Пр.гр. $I4/mcm$): $a=8.891$, $c=12.857\text{Å}$, $Z=2$ и $a=8.925$, $c=12.792\text{Å}$, $Z=2$, соответственно. Соединение Tl_9InTe_6 плавится конгруэнтно при 733K , а Tl_9AuTe_6 - с разложением по перитектической реакции при 715K .

Интенсивное развитие электронной техники, расширение сферы её использования вызывает потребность в создании новых полупроводниковых, фотоэлектрических, термоэлектрических и других функциональных материалов, обладающих необходимым сочетанием практически важных свойств. Разработка новых материалов часто ведется путем поиска и синтеза многокомпонентных структурных аналогов известных соединений с последующим направленным их легированием.

Халькогениды таллия относятся к перспективным функциональным материалам [1,2]. Среди них важное место занимает соединение Tl_5Te_3 , кристаллизующееся в структурном типе Cr_5V_3 [3] и его тройные структурные аналоги.

Наиболее типичными представителями катионзамещенных тройных аналогов Tl_5Te_3 с общей формулой Tl_9VTe_6 являются соединения Tl_9BiTe_6 и Tl_9SbTe_6 , которые были выявлены при изучении фазовых равновесий в соответствующих тройных системах [1]. Эти соединения являются низкоомными полупроводниками и обладают термоэлектрическими свойствами, а одно из них – Tl_9BiTe_6 имеет рекордно высокие термоэлектрические показатели [4].

В работах [5,6] нами были получены новые тройные представители указанного структурного типа – Tl_9LnTe_6 ($Ln=Ce, Sm, Nd, Gd$), определены параметры их кристаллических решеток.

В данной работе продолжен поиск и изучение новых структурных аналогов Tl_5Te_3 .

Сопоставление кристаллографических радиусов $Tl^{3+}(1.025\text{Å})$, $Sb^{3+}(0.90\text{Å})$, $Bi^{3+}(1.17\text{Å})$, $Au^{3+}(0.99\text{Å})$ и $In^{3+}(0.94\text{Å})$ при ко-

ординационном числе 6 [7], показывает, что разность кристаллических радиусов Au^{3+} и In^{3+} с Tl^{3+} не превышает 8-10%. Это с учетом структурных особенностей Tl_5Te_3 указывает на вероятность существования соединений Tl_9AuTe_6 и Tl_9InTe_6 с тетрагональной структурой типа Cr_5V_3 . На возможность образования Tl_9InTe_6 указывают также данные работ [8, 9], согласно которым в системе $Tl_2Te-In_2Te_3$ по перитектической реакции образуются широкие (до ~10 мол%) твердые растворы на основе Tl_2Te . Этот предельный состав отвечает формуле Tl_9InTe_6 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза соединений $Tl_9Au(In)Te_6$ использовали золото с содержанием основного компонента 99.99% и индий марки In-000. Сплавы каждый массой 1 г синтезировали прямым взаимодействием стехиометрических количеств соответствующих элементарных компонентов в вакуумированных (10^{-2} Па) кварцевых ампулах при 1000-1100 К с последующим медленным охлаждением в режиме выключенной печи.

Полученные образцы исследовали методами ДТА (пирометр НТР-72) и порошковой рентгенографии (дифрактометры ДРОН-2,0, CuK_{α} -излучение и X'Pert MPD, фирма Philips, $CuK_{\alpha 1}$ -излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ДТА и РФА показали, что соединение Tl_9InTe_6 из расплава стехиометрического состава кристаллизуется в гомогенном виде. Температура конгруэнтного плавления равна 733 К (рис.1), а дифракционная картина качественно аналогична Tl_5Te_3 (рис.2).

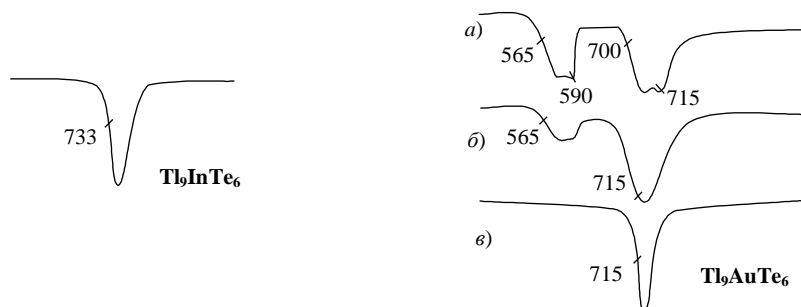


Рис.1. Термограммы нагревания сплавов Tl_9AuTe_6 и Tl_9InTe_6 : а)литый негомогенизированный сплав; б)отжиг литого сплава при 700К в течение 500ч; в)отжиг стертого в порошок и запрессованного в виде таблетки образца при 700К в

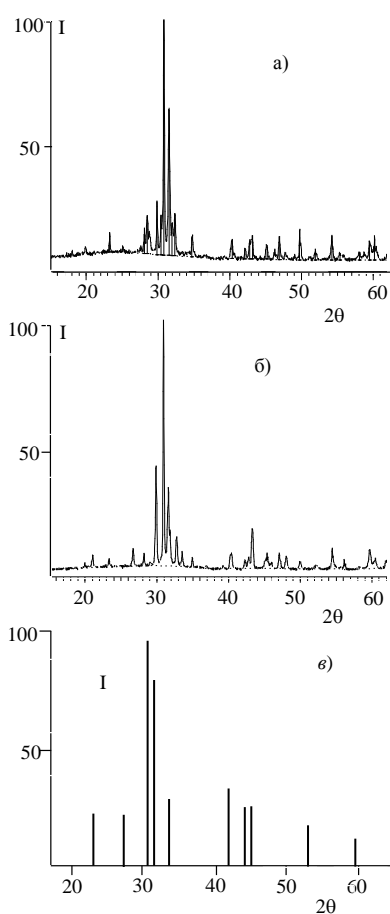


Рис.3. Порошковая рентгенограмма соединений Tl_9AuTe_6 (а), Tl_9InTe_6 (б) и штрихрентгенограмма соединения Tl_5Te_3 (в)

В то же время ДТА и РФА литых негомогенизированных образцов Tl_9AuTe_6 показали их неоднородность. На термограммах (рис.1, термограмма а) присутствовало несколько эндоэффектов, а рентгенограмма помимо линий отражения Tl_2Te и Tl_5Te_3 содержала ряд других дифракционных линий. На основании

данных ДТА мы выбрали температурный режим отжига (690-700К), при котором сплав выдерживали в течение 500ч, а затем вновь исследовали методами ДТА и РФА. Термограммы сплавов после термической обработки значительно отличались от первоначальных термограмм (рис.1, б). Интенсивности низкотемпературных эндоэффектов (565-590К) значительно уменьшились, а площадь пика, отвечающего эндоэффекту при температуре 715К наоборот, увеличилась. На порошковой рентгенограмме этого сплава наблюдалось повышение интенсивности линий отражения, характерных для структурного типа Tl_5Te_3 . Однако, присутствие других дифракционных линий указывало на незавершенность синтеза. Поэтому для ускорения взаимодействия на межфазных границах образец был стерт в порошок, тщательно перемешен, запрессован в таблетку и отожжен при тех же условиях. Повторно проведенные ДТА и РФА показали его однофазность. На термограмме (рис.1, в) практически исчезли низкотемпературные термические эффекты, а термический эффект при 715К стал более интенсивным и четким. Этот изотермический эффект отвечает инконгруэнтному плавлению Tl_9AuTe_6 . На термограмме нагревания Tl_9AuTe_6 нами не обнаружен термический эффект, отвечающий концу плавления, что, по-видимому, связано с его размытостью и очень малой интенсивностью. Указанный термический эффект не удалось обнаружить также на кривых ДТА охлаждения из-за сильного переохлаждения расплава.

Анализ порошковых рентгенограмм

Tl₉AuTe₆ и Tl₉InTe₆ показал, что они имеют дифракционную картину, идентичную с Tl₅Te₃. Рентгенограммы индцированы в структурном типе Tl₅Te₃ (табл. 1,2) с

помощью компьютерной программы DÍCVOL04 и определены следующие параметры тетрагональных решеток: $a=8.891$, $c=12.857\text{Å}$, $Z=2$ (Tl₉InTe₆) и $a=8.925$, $c=12.792\text{Å}$, $Z=2$ (Tl₉AuTe₆)

Таб.1. Результаты индцирования рентгенограммы соединения Tl₉AuTe₆

№	2θ	d	I/I ₀	h k l
1.	19.880	4.4669	6	2 0 0
2.	23.099	3.8474	10	1 0 3
3.	27.876	3.1980	7	0 0 4
4.	28.259	3.1555	13	2 2 0
5.	30.655	2.9140	100	2 1 3
6.	31.332	2.8528	70	1 1 4
7.	31.591	2.8299	20	2 2 2
8.	31.677	2.8224	20	3 1 0
9.	42.894	2.1068	9	4 0 2
10.	44.836	2.0199	15	1 1 6
11.	46.795	1.9398	9	3 0 5
12.	47.699	1.9051	11	4 2 2
13.	49.789	1.8299	13	1 0 7
14.	54.126	1.6931	10	4 2 4
15.	59.600	1.5500	10	1 1 8

Таб.2. Результаты индцирования рентгенограммы соединения Tl₉InTe₆

№	2θ	d	I/I ₀	h k l
1.	19.957	4.4454	6	2 0 0
2.	28.370	3.1434	10	0 0 4
3.	30.647	2.9148	100	2 1 3
4.	31.228	2.8619	20	1 1 4
5.	31.659	2.8239	80	2 2 2
6.	34.739	2.5803	13	3 1 2
7.	40.553	2.2228	13	4 0 0
8.	42.691	2.1163	10	3 1 4
9.	43.023	2.1007	11	4 0 2
10.	43.132	2.0956	14	3 3 0
11.	46.732	1.9422	10	3 0 5
12.	47.034	1.9305	10	2 0 6
13.	49.839	1.8282	9	4 0 4
14.	54.210	1.6907	15	4 2 4
15.	59.910	1.5427	10	4 0 6

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабанлы М.Б. Автореферат. дисс... докт хим.наук. М.:МГУ. 1987. 38с.
2. Шевельков А.В. // Успехи химии. 2008. т.77. №1. С.3.
3. Schewe I., Böttcher P., Schnering H.G. // Z.Kristallogr., 1989. Bd188. P.287.
4. Wolfing B. / Dissertation zur Erlangung der akademischen Grades des Doktors der Naturwissenschaften. 2001. 121p.
5. Имамалиева С.З., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б. // Неорган.материалы. 2008. т.44. №9. С.1054.
6. Бабанлы М.Б., Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Садыгов Ф.М. // Азерб. хим. журнал. 2009. №2. С.24.
7. Shannon R.D. // Acta Crystallographica. 1976. A32. P.751.
8. Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Журнал неорг. химии.1976. т.21. №6. С.1658.
9. Babanly M.B., Guseinov Z.A. // Z. Mettalkunde. 2001. Bd 92. №5. С.110.

INDIUM VƏ QIZIL İLƏ YENİ TALLIUM TELLURİDLƏRİ
M.B.Babanly, S.Z.İmaməliyeva, F.M.Sadıqov

Tl₅Te₃ birləşməsinin (F.qr.I4/mcm) quruluş analogları olan yeni üçlü Tl₉InTe₆ və Tl₉AuTe₆ birləşmələri sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, onlar tetraqonal quruluşda kristallaşır və müvafiq olaraq $a=8.891$, $c=12.857\text{Å}$, $Z=2$ və $a=8.925$, $c=12.792\text{Å}$, $Z=2$ qəfəs parametrlərinə malikdirlər. Tl₉InTe₆ birləşməsi 733 K temperaturda konqruent, Tl₉AuTe₆ isə 715 K-də inkonqruent əriyir.

NEW TALLIUM TELLURIDES WITH INDIUM AND AURUM
M.B.Babanly, S.Z.Imamaliyeva, F.M.Sadigov

Tl₉InTe₆ and Tl₉AuTe₆ compounds which are the ternary structural analogues of Tl₅Te₃ have been synthesized.. Through powder roentgenograms it has been established that these compounds are crystallized in tetragonal structure (space group I4/mcm) with following lattice parameters $a=8.925$, $c=12.792\text{Å}$, $Z=2$ and $a=8.891$, $c=12.857\text{Å}$, $Z=2$. Tl₉InTe₆ congruent and Tl₉AuTe₆ incongruent melt at 733 and 715K, accordingly.