

УДК 541.123.6:546.289'24

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $Tl_8GeTe_5$ - $Tl_9BiTe_6$ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Т.М.Алекперова, И.Р.Амирасланов\*, М.Б.Бабанлы

*Бакинский государственный университет*

*AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: [Babanly\\_mb@rambler.ru](mailto:Babanly_mb@rambler.ru)*

*\*Институт Физики Национальной АН Азербайджана*

*AZ 1143, Ваки, пр.Г.Джавида, 115*

*Методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных цепей относительно таллиевого электрода исследованы фазовые равновесия в системе  $Tl_8GeTe_5$ - $Tl_9BiTe_6$ . Построена T-x диаграмма системы и некоторые диаграммы "состав-свойство". Показано, что система квазибинарна и характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов со структурой  $Tl_5Te_3$ .*

**Ключевые слова:** *теллуриды таллия-германия, теллуриды таллия-висмута, фазовая диаграмма, твердые растворы, параметры решетки.*

### ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды тяжелых p-элементов относятся к перспективным функциональным материалам современной техники [1-3]. Среди этих соединений особое место занимают тройные структурные аналоги  $Tl_5Te_3$ , являющиеся термоэлектриками с аномально низкой теплопроводностью. Теллурид таллия с висмутом  $Tl_9BiTe_6$  имеет высокую термоэлектрическую добротность и считается наиболее перспективным матричным соединением для создания новых подобных материалов [4,5].

Одним из путей направленного поиска новых многокомпонентных материалов на основе известных является исследование фазовых равновесий в соответствующих системах. Ранее в работах [6,7] нами были изучены некоторые системы с участием  $Tl_5Te_3$  и его тройных структурных аналогов и выявлены обширные области твердых растворов.

В данной работе с целью получения четверных твердых растворов на основе  $Tl_9BiTe_6$  исследованы фазовые равновесия в системе  $Tl_8GeTe_5$ - $Tl_9BiTe_6$ .

Исходные соединения этой системы изучены подробно. Соединение  $Tl_8GeTe_5$  впервые выявлено в [8,9] при изучении

фазовых равновесий в системе  $Tl$ - $Ge$ - $Te$ . Установлено, что оно плавится конгруэнтно при 753 К и претерпевает полиморфный переход при 620К. По данным [9]  $Tl_8GeTe_5$  является структурным аналогом  $Tl_5Te_3$  и образует с ним непрерывный ряд твердых растворов.

Соединение  $Tl_9BiTe_6$  впервые синтезировано в [10]. Установлено, что оно плавится конгруэнтно при 833 К и образует эвтектику с  $TlBiTe_2$ . В работе [11] система  $Tl$ - $Bi$ - $Te$  изучена в области составов  $Tl_2Te$ - $Bi_2Te_3$ - $Te$ . Показано, что соединение  $Tl_9BiTe_6$  плавится конгруэнтно при 830 К и имеет широкую область гомогенности ( $\delta$ -фаза), практически полностью охватывающую элементарный треугольник  $Tl_2Te$ - $Tl_5Te_3$ - $Tl_9BiTe_6$ . Вблизи  $Tl_2Te$  происходит морфотропный фазовый переход  $\delta \leftrightarrow \alpha$  (где  $\alpha$ -твердые растворы на основе  $Tl_2Te$ ). В [12] изучена кристаллическая структура этого соединения и уточнены параметры решетки:  $a=8.855$ ,  $c=13.048 \text{ \AA}$ ,  $z=2$ .

В монографии [13] приведены стандартные термодинамические функции соединений  $Tl_8GeTe_5$  и  $Tl_9BiTe_6$ , полученные методом ЭДС.

## ЭКСПЕРИМЕНТЫ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ

Соединения  $Tl_8GeTe_5$  и  $Tl_9BiTe_6$  плавятся конгруэнтно и непосредственно кристаллизуются из расплавов стехиометрического состава. Поэтому их синтез проводили непосредственным сплавлением элементарных компонентов в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах при температурах несколько ( $30-50^\circ$ ) превышающих их точки плавления с последующим медленным ( $\sim 10$  град/мин) охлаждением расплавов. Оба синтезированных соединения были идентифицированы методами ДТА и РФА. По порошковым дифрактограммам получены следующие параметры их кристаллических решеток:  $a=8.918$ ;  $c=13.055$  Å ( $Tl_8GeTe_5$ ) и  $a=8.913$ ;  $c=13.071$  Å ( $Tl_9BiTe_6$ ).

Сплавы системы  $Tl_8GeTe_5-Tl_9BiTe_6$  готовили сплавлением предварительно синтезированных исходных теллуридов в условиях вакуума с последующим гомогенизирующим отжигом при температуре  $\sim 700$  К в течение 800 ч.

Эксперименты проводили методами ДТА (пирометр Термоскан-2, хромель-алюмелевые термопары) и РФА (рентгендифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker,  $CuK_\alpha$ -излучение), а также измерением микротвердости (микротвердомер ПМТ-3, нагрузка 20 г) и ЭДС концентрационных цепей типа (-)Тl (тв.)|глицерин+KCl+TlCl|[Тl в сплаве](тв) (+) (1) в интервале температур 300-430 К.

Для измерения ЭДС цепей типа (1) 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. Правые электроды готовили запрессовыванием стертых в порошок равновесных сплавов исследуемых систем на 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  $\sim 400$  К, использовали безводные, химически чистые KCl и TlCl.

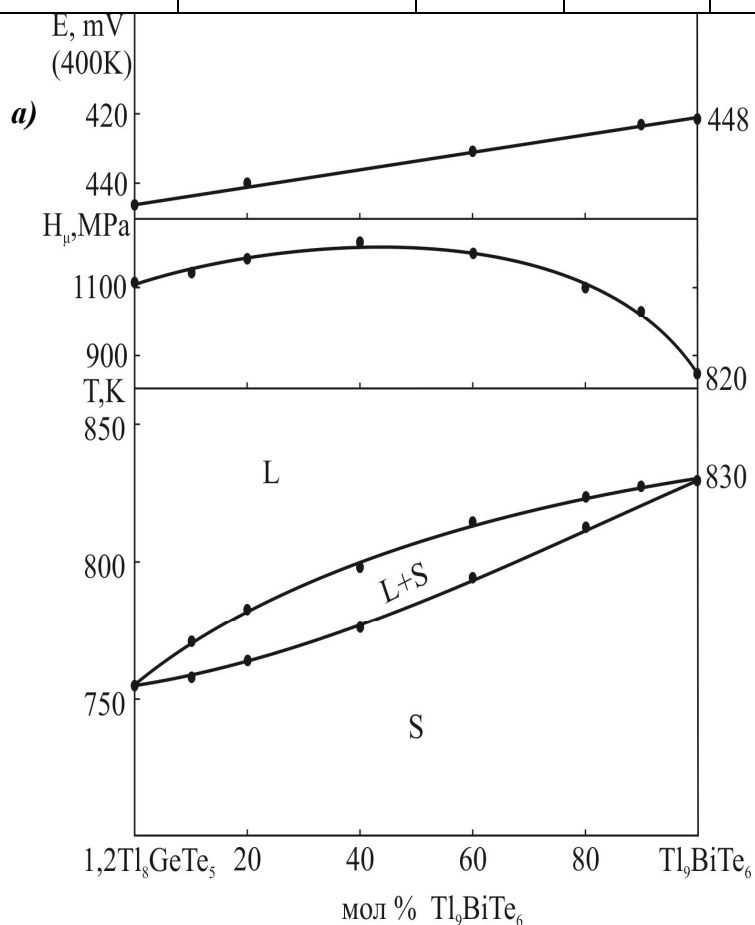
Методики составления электрохимической ячейки и измерений ЭДС подробно описаны в [13]. ЭДС цепей типа (1) измеряли компенсационным методом с помощью цифрового вольтметра В7-34А.

В таблице приведены результаты ДТА, измерений микротвердости и ЭДС цепей типа (1). На основании этих данных построены Т-х фазовая диаграмма, кривые зависимостей микротвердости и ЭДС от состава (рис. 1).

**Таблица.** Некоторые свойства исходных соединений и твердых растворов в системе  $Tl_8GeTe_5-Tl_9BiTe_6$

№	Состав, мол% $Tl_9BiTe_6$	$T_{пл}$ , К	Параметры тетрагональной решетки, Å		Н, МПа	Е, мВ (300 К)
			а	с		
1	$Tl_8GeTe_5$	753	8.918	13.055	1100	437.3

2	10	758-770			1300	439.2
3	20	765-783			1330	
4	40	777-795	8.904	13.057	1520	
5	60	790-815	8.901	13.063	1450	444.3
6	80	810-820	8.875	13.068	1080	
7	90	827			960	
8	$Tl_9BiTe_6$	830	8.855	13.048	820	447.8



**Рис.1.** Т-х диаграмма (а) системы  $Tl_8GeTe_5$ - $Tl_9BiTe_6$ , зависимости микротвердости (б) и ЭДС концентрационных цепей типа (1) (в)

Как видно из рис.1а, система квазибинарна и образует фазовую диаграмму I типа по Розебому. Характер концентрационных зависимостей микротвердости и ЭДС цепей типа (1) подтверждают данные ДТА.  $H_{\mu}$ -х диаграмма имеет вид кривой с пологим максимумом (рис.1б), а E-х диаграмма

(рис.1в) характеризуется монотонным изменением ЭДС в зависимости от состава, что характерно для систем с неограниченными твердыми растворами.

Результаты РФА (рис.2) также находятся в соответствии с фазовой диаграммой. Из рис.2 видно, что исходные соединения и все равновесные сплавы имеют совершенно одинаковые дифракционные картины, что указывает на образование в системе непрерывных

твердых растворов замещения. Порошковые дифрактограммы всех сплавов хорошо индифицировались в тетрагональной структуре типа  $Tl_5Te_3$ , а зависимости параметров решетки от состава практически линейны (табл.).

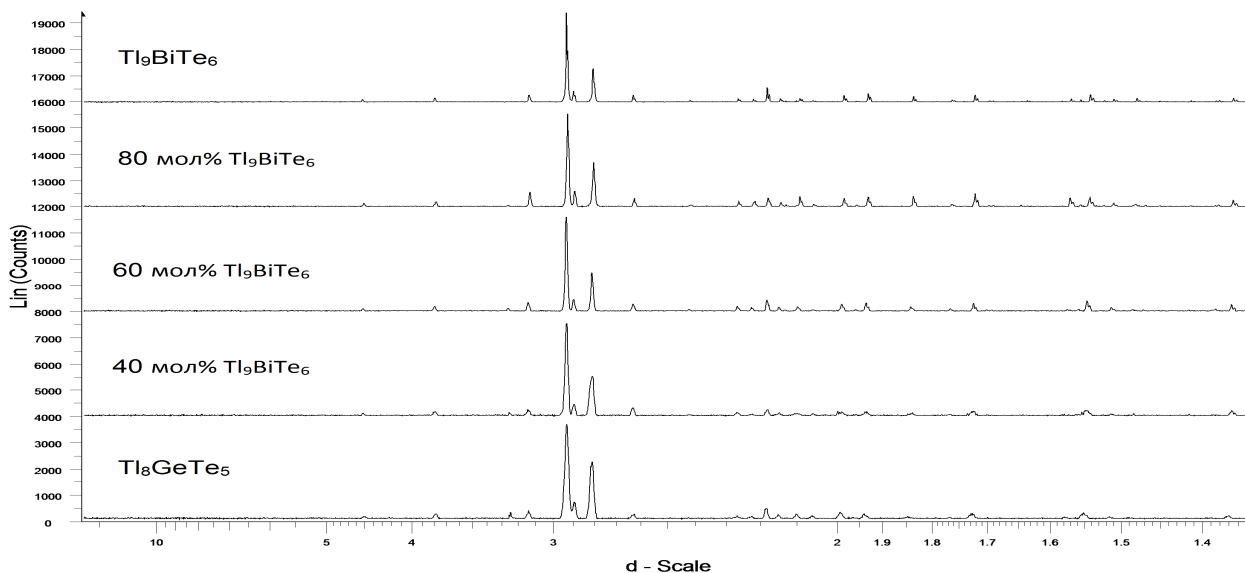


Рис.2. Порошковые дифрактограммы некоторых сплавов системы  $Tl_8GeTe_5$ - $Tl_9BiTe_6$ .

Представленные результаты по кристаллизации при выращивании фазовым равновесиям в системе  $Tl_8GeTe_5$ - $Tl_9BiTe_6$  могут быть использованы для выбора составов расплавов и температурных режимов их

кристаллизации при выращивании кристаллов  $\delta$ - твердых растворов заданного состава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Madelung O. Semiconductors: Data Handbook. 3<sup>rd</sup> edition. Springer Berlin Heidelberg. 2004. 691p.
2. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. // Успехи химии. // Успехи химии, 2008, т.77, №1, с.3-21.
3. Алиев З.С., Амирасланов И.Р., Бабанлы М.Б. Физико-химические аспекты разработки топологических изоляторов – нового класса функциональных материалов. //Аз.Хим.Журн., №3, с.6-37.
4. Kurosaki K., Kosuga A., Yamanaka S. Thermophysical properties of  $Tl_9BiTe_6$  and  $TlBiTe_2$ . // J.Alloy.Comp., 2003, v.351, p.14-17.
5. Kurosaki K., Kosuga A., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of thallium compounds with extremely low thermal conductivity. // Mat.Trans., 2005, v.46, p.1502-1505.
6. Дашдиева Г.Б., Гусейнов Ф.Н., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе  $Tl_5Te_3$ - $Tl_4SnTe_3$ - $Tl_9BiTe_6$ . // Хим. Проблемы, 2006, №1, с.28-33
7. Имамалиева С.З., Гусейнов Ф.Н., Бабанлы М.Б. Фазовая диаграмма системы  $Tl_5Te_3$ - $Tl_4PbTe_3$ - $Tl_9NdTe_6$  и некоторые свойства твердых растворов. // Хим.проблемы, 2008, №4, с.640-646.
8. Кулиева Н.А., Бабанлы М.Б. Тройная взаимная система  $Tl_2Te+Ge \leftrightarrow 2Tl+GeTe$ . // Неорган. материалы, 1982, т.18, №5, с.764-768

9. Кулиева Н.А., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы  $Tl_2Te-GeTe-Te$ . // Ж.Неорг.Химии, 1982, т.27, №6, с.1531-1536.
10. Берг Л.Г., Абдульманов А.Г. Квазибинарная система  $Bi_2Te_3-Tl_9BiTe_6$ . // Неорган. материалы, 1970, т.6, №12, с.2192-2193.
11. Бабанлы М.Б., Ахмадъяр А., Кулиев А.А. Система  $Tl_2Te-Bi_2Te_3-Te$ . // Ж. Неорган. химии, 1985, т. 30, №9, с. 2356-2359.
12. Doert T., Böttcher P. Crystal structure of bismuthnonathallium hexatelluride  $BiTl_9Te_6$  // Z.Kristallogr., 1994, v.209, p.95.
13. Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку, ЭЛМ, 2011, 306с.

## REFERENCES

1. Madelung O. *Semiconductors: Data Handbook*. 3<sup>rd</sup> edition. Springer Berlin Heidelberg. 2004. 691p.
2. Шевельков А.В. Chemical aspects of making thermoelectric material. *Uspehi himii - Russian Chem.Rev.*, 2008, vol.77, no.1, pp.3-21.
3. Aliev Z.S., Amiraslanov I.R., Babanly M.B. Physical-chemical aspects of development of topological insulators – a new class of functional materials. *Az.Him.zhurnal. – Azerb.Chem.Journal*. 2015, No., 3. pp. 6–44. (In Azerbaijan).
4. Kurosaki K., Kosuga A., Yamanaka S. Thermophysical properties of  $Tl_9BiTe_6$  and  $TlBiTe_2$ . *J.Alloy.Comp.*, 2003, vol.351, p.14-17.
5. Kurosaki K., Kosuga A., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of thallium compounds with extremely low thermal conductivity. *Mat.Trans.*, 2005, vol.46, p.1502-1505.
6. Dashdieva G.B., Gusejnov F.N., Babanly M.B. Phase equilibriums of the system  $Tl_5Te_3-Tl_4SnTe_3-Tl_9BiTe_6$ . *Kimya Problemleri – Chemical Problems*. 2006, no.1, pp.28-33. (In Azerbaijan).
7. Imamalieva S.Z., Gusejnov F.N., Babanly M.B. Phase Diagram of  $Tl_5Te_3-Tl_4PbTe_3-Tl_9NdTe_6$  System and Some Properties of Solid Solutions. *Kimya Problemleri – Chemicals Problems*. 2008, no.4, pp.640-646. (In Azerbaijan).
8. Kulieva N.A., Babanly M.B. Triple mutual system  $Tl_2Te+Ge\leftrightarrow 2Tl+GeTe$ . *Neorganicheskie materialy – Inorganic Materials*. 1982, vol.18, no.5, pp.764-768. (In Russian).
9. Kulieva N.A., Babanly M.B. Phase equilibriums and thermodynamic properties of the system  $Tl_2Te-GeTe-Te$ . *Zhurnal neorg. himii - Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1982, vol.27, no.6, pp. 1531-1536.
10. Berg L.G., Abdulmanov A.G. Quasi-binary system  $Bi_2Te_3-Tl_9BiTe_6$ . *Neorganicheskie materialy – Inorganic Materials*. 1970, vol.6, no.12, pp.2192-2193. (In Russian).
11. Babanly M.B., Ahmad'jar A., Kuliev A.A. System  $Tl_2Te-Bi_2Te_3-Te$ . *Zhurnal neorg. himii - Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1985, vol. 30, no.9, pp. 2356-2359.
12. Doert T., Böttcher P. Crystal structure of bismuthnonathallium hexatelluride  $BiTl_9Te_6$ . *Z.Kristallogr.*, 1994, vol. 209, p.95.
13. Babanly M.B., Jusibov Ju.A. *Electrochemical methods in the thermodynamics of inorganic systems*. Baku, Publ. Elm, 2011, 306 p.

**PHASE EQUILIBRIUMS IN THE  $Tl_8GeTe_5-Tl_9BiTe_6$  SYSTEM AND SOME PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS**

*T.M.Alakbarova, \*I.R.Amiraslanov, M.B.Babanly*

*Baku State University*  
23, Z.Khalilov str., AZ 1148 Baku, Azerbaijan; e-mail: [Babanly\\_mb@rambler.ru](mailto:Babanly_mb@rambler.ru)  
\*Institute of Physics of the ANAS  
113, H.Cavid ave., AZ 1143, Baku, Azerbaijan

*Phase equilibriums in the  $Tl_8GeTe_5$ - $Tl_9BiTe_6$  system have examined through the use of DTA, XRD, EMF methods, as well by measuring microhardness and EDS of concentrated chains regarding thallium electrode. T-x phase diagram of the system and some "composition-property" diagrams plotted. It revealed that the system is quasi-binary and characterized by formation of continuous series of solid solutions with  $Tl_5Te_3$ -type structure.*

*Keywords: tellurides germanium-thallium, bismuth-thallium, phase diagram, solid solutions, parameters of array*

### ***$Tl_8GeTe_5$ - $Tl_9BiTe_6$ SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI VƏ BƏRK MƏHLULLARIN BƏZİ XASSƏLƏRİ***

***T.M.Ələkbərova, \*İ.R.Əmiraslanov, M.B.Babanlı***

*Bakı Dövlət Universiteti*  
AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: [Babanly\\_mb@rambler.ru](mailto:Babanly_mb@rambler.ru)  
\*AMEA-nın Fizika İnstitutu  
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113

*DTA, RFA, EHQ və mikrobərkliyin ölçülməsi üsulları ilə  $Tl_8GeTe_5$ - $Tl_9BiTe_6$  sistemində faza tarazlıqları öyrənilmişdir. Sisteminin T-x faza diaqramı və bəzi "tərkib-xassə" diaqramları qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, sistem kvazibinardır və  $Tl_5Te_3$  tipli kristal quruluşa malik fasiləsiz bərk məhlul sırası əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur.*

***Açar sözlər:*** *tallium-qermanium telluridləri, faza diaqramı, bərk məhlullar, qəfəsin parametrləri.*

*Поступила в редакцию 28.10.2015.*