

UOT 541.123.3.:546.289'22

TALLIUM YODİDLƏRİNİN KÜKÜRDƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ QARŞILIQLI TƏSİRİ

D.M.Babanlı, Q.M.Hüseynov, R.Q.Hüseynova, A.L.Mustafayeva

AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: dunyababanly2012@gmail.com

Bakı Dövlət Universiteti

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: info@bsu.az

DTA və RFA nəticələrinə əsasən TII(TII₃,Tl₂I₃)-S sistemlərində komponentlərin qarşılıqlı təsiri öyrənilmiş və onların T-x diaqramları qurulmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, TII-2S sistemi kvazibinar olub monotektik və cırlaşmış evtektik tarazlıqlara malikdir. Tl₂I₃-S və TII₃-S sistemləri isə onları təşkil edən birləşmələrin inkonqruent əriməsi səbəbindən bütövlükdə qeyri-kvazibinardır, lakin subsolidusda stabildir. Tl₂I₃-S və TII₃-S politermik kəsikləri üzrə kristallaşma ardıcıl baş verən mono- və nonvariant monotektik, peritektik, evtektik və keçid tarazlıqlarından ibarət çoxmərhləli prosesdir.

Açar sözlər: DTA, RFA, Tl-S-I sistemi, faza tarazlığı, tallium yodidləri, kükürd

Ağır p-elementlərin xalkogenid və xalkohalogenidləri yarımkeçirici maddələr olub maraqlı termo-, foto-, seqnetoelektrik xassələrə malikdir. Onların bir çoxu enerji çeviricilərində, spintronikada və kvant kompüterlərində istifadə üçün perspektivli funksional materiallar hesab olunur [1,2].

Amerika alimlərinin ən son tədqiqatları [3,4] göstərir ki, talliumun bəzi xalkogenid (Tl₃SbS₃, Tl₂SnS₃) və xalkohalogenidləri (Tl₆SeI₄, Tl₆SI₄) radiasiya və γ-şüalanma detektoru kimi tətbiq edilə bilər.

Təqdim olunan iş Tl-S-I sisteminin TII(TII₃,Tl₂I₃)-S politermik kəsikləri üzrə fiziki-kimyəvi tədqiqinə həsr olunub.

Tl-S-I sistemində faza tarazlıqları bir sıra işlərdə öyrənilmişdir [5-10].

[5]-in nəticələrinə görə, TII-Tl₂S sistemi 715K-də konqruent əriyən Tl₆SI₄ birləşməsinin və çox kiçik temperatur intervalında (640-670 K) davamlı olan Tl₃SI fazasının əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur. [6]-ya görə Tl₆SI₄ birləşməsi 710K-də konqruent əriyir və ~4 mol% homogenlik sahəsinə ([7]-yə görə - ~2 mol%) malikdir. Evtektik tarazlıqların koordinatları müvafiq olaraq 7 mol% Tl₂S, 685 K və 45 mol% Tl₂S, 665 K kimidir. Bu koordinatlar [5] işinin nəticələrindən (10 mol% Tl₂S, 694 K və 45 mol% Tl₂S, 670 K) bir qədər fərqlənir.

Tl₆SI₄ birləşməsi Tl₆HgBr₄ tipli tetraqonal qəfəsdə (F.qr. P4/mnc) kristallaşır

və aşağıdakı qəfəs parametrlərinə malikdir: $a = 9.176$, $c = 9,608$ Å, $Z=2$ [5].

[7,8] işlərində Tl₆SHal₄ tərkibli tallium tiohalogenidlərinin sintezi və monokristallarının yetişdirilməsi, həmçinin ərimə zamanı onların dissosiasiya xarakteri, eləcə də bəzi fiziki-kimyəvi xassələri haqda məlumat verilir.

Bizim əvvəlki tədqiqatlarımızda Tl-S-I sistemi Tl-TII-S qatılıq sahəsində kompleks tədqiq edilmiş, onun bəzi politermik kəsikləri, 300K-də izotermik kəsiyi və likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur [9]. Aralıq fazaların, eləcə də Tl₆SI₄ və Tl₃SI üçlü birləşmələrinin ilkin kristallaşma sahələri dəqiqləşdirilmiş, non- və monovariant tarazlıqların tip və koordinatları təyin olunmuşdur. EQ üsulu ilə Tl₆SI₄ birləşməsinin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları hesablanmışdır [9].

Tl-S-I sistemini təşkil edən kənar binar sistemlər ətraflı tədqiq edilmişdir [10,11].

Tl-S kənar binar sistemi Tl₂S, Tl₄S₃, TlS, Tl₂S₅ (və ya TlS₂) və Tl₂S₃ birləşmələrinin əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur [10]. Tl₂S birləşməsi 728K-də konqruent, Tl₄S₃, TlS, Tl₂S₅ birləşmələri müvafiq olaraq 570, 505 və 397K-də peritektik reaksiya üzrə əmələ gəlir. Tl₂S₃ isə ~370K-də bərkfazlı Tl₂S₃→TlS + Tl₂S₅ reaksiyası üzrə əmələ gəlir.

Tallium yodla üç birləşmə əmələ gətirir: TII, TII₃ və Tl₃I₄ [10]. Tallium monoyodid 715K-də konqruent əriyir və 451K-də

polimorf çevrilməyə məruz qalır. TlI_3 və Tl_3I_4 birləşmələri isə müvafiq olaraq, 402K və 533K-də peritektik reaksiya üzrə əmələ gəlirlər.

S-I sistemi sadə evtektik tipli hal diaqramına malikdir. Evtektika 80 at.% S tərkibə malik olub 338K-də kristallaşır [11].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiqatları aparmaq üçün əvvəlcə ilkin binar birləşmələr sintez olunmuşdur. Sintez zamanı yüksək kimyəvi təmizliyə malik elementlərdən istifadə olunmuşdur (Tl, 99.999%, Alfa Aesar; S, 99.999%, Alfa Aesar; I, 99%PA-ACS). Tallium yodidlərinin sintezi vakuumlaşdırılmış ($\sim 10^{-2}$ Pa) kvarts ampulalarda ikizonalı, üfqi yerləşdirilmiş sobada birbaşa yolla aparılmışdır.

TII və TlI_3 tərkibləri arasında yerləşən tallium yodidləri haqqında ədəbiyyat məlumatlarında ciddi təzadlar olduğundan biz Tl_2I_3 və Tl_3I_4 tərkibli birləşmələrin sintezi üçün bir qədər fərqli təcrübələr aparmışıq. Bu nümunələr TII tozu ilə elementar yodun qarşılıqlı təsirindən alınmışdır. Sintez vakuumlaşdırılmış ($\sim 10^{-2}$ Pa) kvarts ampulalarda ikizonalı, üfqi yerləşdirilmiş sobada birbaşa yolla aparılmışdır. “İsti” zonada (~ 500 K) reaksiya aparılmış, “soyuq” zonada isə yod buxarları yerləşmişdir. Ampulalar 3-4 saat ərzində daimi qarışdırılmaqla sobada saxlanmış və yod az-az udulmuşdur. Ampulaların uc hissəsində yodun miqdarı azaldıqda onlar tədricən sobaya daxil edilmiş və qarışdırılmışdır. Hər iki nümunə 500K temperaturda ~ 500 s. termiki emal edilmişdir.

Alınmış nümunələrin RFA nəticələrinə görə, Tl_2I_3 tərkibli nümunənin difraksiya mənzərəsi [12] işində verilən difraktoqramla demək olar ki, eynidir. Tl_3I_4 tərkibli birləşmənin difraktoqramı isə Tl_2I_3 -in difraksiya xətləri ilə tallium monoyodidin

aşağı temperaturlu modifikasiyasının ən intensiv ($2\theta=26.73$; $2\theta=33.25^0$) xətlərinin cəmindən ibarətdir. Nümunələrin hər ikisinin DTA əyrisi (qızma) üzərində 2 pik müşahidə olunmuşdur: Tl_2I_3 – 535 və 650 K; Tl_3I_4 – 535 və 673 K.

Aldığımız nümunələrin DTA və RFA nəticələrinin Tl-I sisteminin faza diaqramı [10] ilə müqayisəsi aralıq tallium yodidinin 535 ± 2 K –də peritektik reaksiya üzrə parçalanmaqla əriyən Tl_2I_3 tərkibli birləşmə olduğunu təsdiq etməyə imkan verir.

TII və TlI_3 birləşmələri də oxşar üsulla elementlərdən sintez olunmuşdur. TII birləşməsi distektik reaksiya üzrə mayedən birbaşa kristallaşdığından ampula sobanın daxilində tədricən otaq temperaturuna qədər soyudulmuşdur. TlI_3 birləşməsi isə peritektik reaksiya üzrə (402K [10]) əmələ gəldiyindən nümunə 370K-də ~ 500 s. termiki emal edilmişdir.

Sintez olunmuş birləşmələrin fərdiliyi DTA və RFA üsulları ilə təsdiq edilmişdir.

Tədqiq olunan sistemlərin nümunələri sintez edilmiş tallium yodidlərinin və elementar kükürdün müxtəlif nisbətlərdə kvarts ampulalarda birgə əridilməsilə hazırlanmışdır. Nümunələri tarazlıq halına yaxınlaşdırmaq üçün onlar solidusdan 20-30 K aşağıda ~ 500 s. termiki emal edilmişlər.

Tədqiqatlar DTA (Termoskan-2 cihazı, xromel-alümel termocütü) və RFA (Bruker D8 ADVANCED difraktometri, CuK_{α} -şüalanma) üsulları ilə həyata keçirilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Tarazlıq halına gətirilmiş nümunələrin RFA nəticələri TII-S, Tl_2I_3 -S və TlI_3 -S sistemlərində komponentlər arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir baş vermədiyini göstərdi. Müəyyən edildi ki, seçilmiş tərkibli nümunələrin ovuntu rentgenoqramları hər bir kəsik üzrə ilkin komponentlərin difraksiya

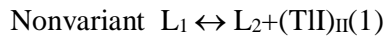
xətlərinin cəmindən ibarətdir və əlavə difraksiya xətlərinə malik deyillər. Bu, [5,6,9] işlərinin nəticələrini nəzərə almaqla Tl-S-I sisteminin bərkfaza tarazlıqları diaqramını qurmağa imkan verir (şək.1). Göründüyü kimi, sistemdə yalnız bir üçlü birləşmə - Tl_6SI_4 mövcuddur. Sistemin ən yüksək termodinamik

davamlılığa malik birləşməsi olan tallium monoyodid, Tl_2I_3 istisna olmaqla, bütün digər kristallik fazalarla konnod əlaqəsindədir. Digər tərəfdən, talliumun hər üç yodidi elementar kükürdlə konnod əlaqəsindədir. Bu, Tl-S-I sistemində 11 üçfazlı sahənin formalaşmasına səbəb olur.

DTA nəticələri, Tl-I [10] və S-I [11] sistemlərində faza tarazlıqlarına aid ədəbiyyat məlumatlarını nəzərə almaqla, $TII(Tl_2I_3, TII_3)$ -S sistemlərinin hal diaqramlarını qurmağa imkan verdi (şəkl. 2-4).

TII-S sistemi (şəkl.2) kvazibinar olub

monotektik və evtektik tarazlıqlara malikdir.



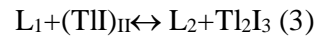
monotektik tarazlıq temperaturundan (712K) $L_1 + L_2$ təbəqələşmə sahəsi ~2-97 at.% S tərkib intervalını əhatə edir. 450K temperatura uyğun üfqi xətt tallium monoyodidin $(TII)_{II} \leftrightarrow (TII)_I$ polimorf çevrilməsini əks etdirir. Sistemdə polimorf çevrilmə temperaturunun təmiz TII-lə eyni olması bu birləşmənin hər iki modifikasiyası əsasında həllolmanın cüzi olduğunu göstərir. Sistemdə kristallaşma 385K-də



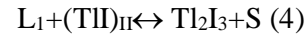
evtektik prosesi ilə başa çatır.

Tl_2I_3 -S sistemi (şəkl.3) də subsolidus sahəsində stabildir, lakin Tl_2I_3 birləşməsinin inkonqruent əriməsi səbəbindən bütövlükdə qeyri-kvazibinardır. Likvidus TII birləşməsinin

ilk kristallaşmasına uyğun gələn bir əyridən ibarətdir. Tl-I sisteminin faza diaqramı ilə şəkil 3-ün müqayisəsi göstərir ki, çox geniş (~5-95 at.%S) qatılıq intervalında $(TII)_{II}$ fazası təbəqələşən iki mayedən monovariant monotektik reaksiya üzrə kristallaşır. Likvidusdan aşağıda 525K temperatura uyğun gələn termiki effektlər isə Tl_2I_3 birləşməsinin monovariant kristallaşmasına uyğun peritektika əyrisinin maye fazaların təbəqələşmə sahəsi ilə kəsişməsini və sistemdə nonvariant monotektik

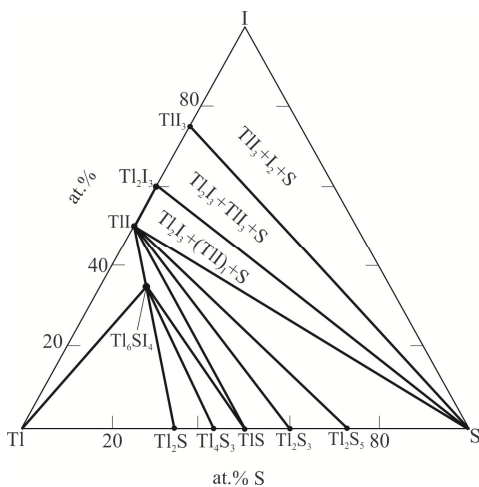


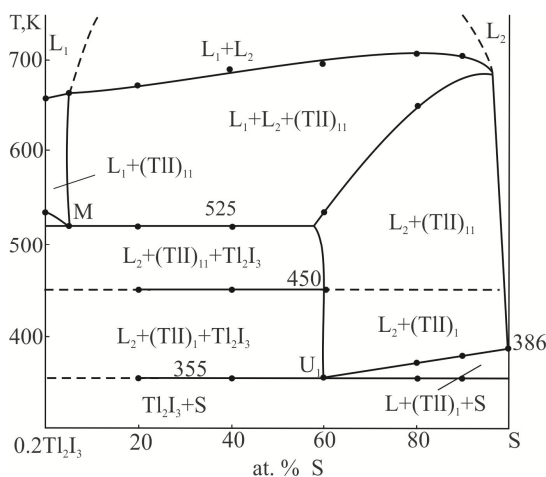
tarazlığının yaranmasını əks etdirir. 450 K-də TII polimorf çevrilməyə uğrayır. Nəhayət, 355K-ə uyğun üfqi xətt keçid tarazlığını (U_1)



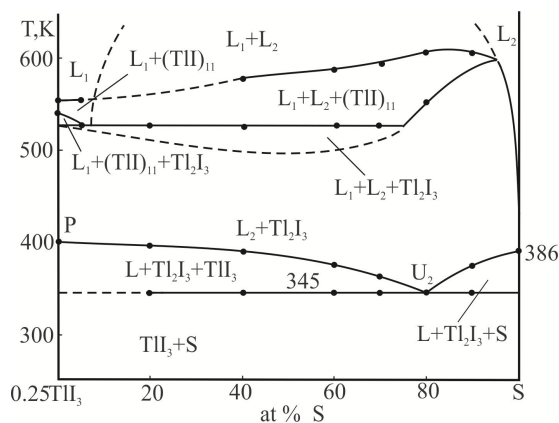
əks etdirir. Bu reaksiya nəticəsində subsolidusda $Tl_2I_3 + S$ ikifazlı halı reallaşır.

TII₃-S sistemi (şəkl.4) əvvəlki sistemlə eyni səbəbdən qeyri-kvazibinardır və geniş təbəqələşmə sahəsinə malikdir. Bu sistemdə də L_1 və L_2 maye fazalarından, həmçinin $L_1 + L_2$ qarışığından ilkin olaraq $(TII)_{II}$ kristallaşır. Sonra kristallaşma (3) monotektik reaksiyası üzrə davam edir. Bu reaksiya nəticəsində $L_1 + L_2 + Tl_2I_3$ üçfazlı sahəsi formalaşır. Temperaturun azalması ilə L_1 fazası tamamilə Tl_2I_3 -ə kristallaşır və $L_2 + Tl_2I_3$ ikifazlı sahəsi əmələ gəlir.



Şəkil 3. Tl_2I_3 - S sisteminin hal diaqramı

Daha sonra kristallaşma 0-80 at.% S tərkib sahəsində TlI_3 birləşməsinin peritektik parçalanma nöqtəsindən çıxan əyri (PU_2) üzrə $L+Tl_2I_3 \leftrightarrow TlI_3$ peritektik, 80-100 at.%S qatılıq intervalında isə $L \leftrightarrow Tl_2I_3+S$ evtektik sxemi üzrə davam edir. Kristallaşma 345 K temperaturda $L+Tl_2I_3 \leftrightarrow TlI_3+S$ (U_2) keçid reaksiyası ilə başa çatır və sistem TlI_3+S ikifazlı halına keçir.

Şəkil 4. TlI_3 -S sisteminin hal diaqramı

Alınan nəticələrdən görünür ki, kvazibinar TlI_3 -S sisteminin fərqli olaraq, Tl_2I_3 -S və TlI_3 -S politermik kəsikləri üzrə kristallaşma ardıcıl baş verən mono- və nonvariant monotektik, peritektik, evtektik və keçid tarazlıqlarından ibarət çoxmərhələli prosesdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials. // *Nature materials*. 7 (2008). 105-114.
2. Eremeev S.V., Landolt G., Menshchikova T.V. etc. Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators. // *Nat. Commun*. 3(2012) 635.
3. Simon Johnsen, Zhifu Liu, John A. Peters etc. Thallium Chalcogenides for X-ray and γ -ray Detection. // *J. Am.Chem. Soc.* 2011, v.133, P.10030-10033.
4. Biswas K., Du M.H., Singh D.J. (2012). Electronic structure and defect properties of Tl_6Se_4 : Density functional calculations. // *Phys. Rev. B* 86, 144108.
5. Blachnik R., Dreisbach H.A. Tl_6X_4S -ein Neuer Chalkogenhalogenid typ in Thallium sulfid-thallium halogenid Systemen. // *Z. Naturforsch*, 36, ss. 1500-1503 (1981).
6. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Корнийчук О.И. и др. Фазовые равновесия в системах Tl_2S (Se, Te) – TlI и $TlSe$ – $TlCl$ (Br, I). // *Неорган. материалы*, 29(3), сс. 406-409 (1993).
7. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Цигика В.В. и др. Области гомогенности и свойства монокристаллов соединений Tl_6SI_4 , $Tl_5Se_2Br(I)$. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, 27(10), сс. 2079-2083 (1991).
8. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Барчий И.Е. и др. О диссоциации соединений $Tl_6S(Se)I_4$, $Tl_5Se_2Br(I)$ в расплаве и фазовые равновесия в системах с их участием. // *Неорган. материалы*, 33(4), с. 428-430 (1997).

- Peresh E.Ju., Lazarev V.B., Barchij I.E. i dr. O dissociacii soedinenij $Tl_6S(Se)I_4$, $Tl_5Se_2Br(I)$ v rasplave i fazovye ravnovesija v sistemah s ih uchastiem. // Neorgan. materialy, 33(4), s. 428-430 (1997).*
9. *Guseinov G.M., Babanly D.M., Babanly M.B., Sadygov F.M. Phase diagram of the Tl-Tl-S system and thermodynamic properties of the compound Tl_6SI_4 . // J. Inorganic Chemistry, 2012, v.57, №1, p.90-99.*
10. *Binary alloy phase diagrams, Ed. Massalski T.B., second edition. ASM International, Materials Park, Ohio. 2 (1990) 3589 p.*
11. *Okamoto H. //J.Phase equilibria. 21 (2000) p. 109*
12. *Swanson H.E., Fuyat R.K. and Ugrinic G.M. Natl. Bur. Stand. Circ. 4 (1955) 539.*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЙОДИДОВ ТАЛЛИЯ С СЕРОЙ

Д.М.Бабанлы, Г.М.Гусейнов, Р.Г.Гусейнова, А.Л.Мустафаева

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: dunyababanly2012@gmail.com
Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: info@bsu.az*

По результатам ДТА и РФА исследованы фазовые равновесия в системах Tl(Tl_3, Tl_2I_3)-S и построены их T-x диаграммы. Установлено, что система Tl-S квазибинарна и характеризуется монотектическим и эвтектическим равновесиями. Системы Tl_2I_3 -S и Tl_3 -S неквазибинарны из-за инконгруэнтного характера плавления исходных соединений, но стабильны ниже солидуса. По разрезам Tl_2I_3 -S и Tl_3 -S кристаллизация проходит многостадийно по ряду последовательных моно- и невариантных перитектических, монотектических, эвтектических и переходных равновесий.

Ключевые слова: ДТА, РФА, система Tl-S-I, фазовые равновесия, йодиды таллия, сера.

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION OF THALLIUM IODIDES WITH SULFUR

D.Babanly, G.M.Huseynov, R.G.Huseynova, A.L.Mustafayeva

*Acad. M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
H.Javid Ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail: dunyababanly2012@gmail.com
Baku State University
Z.Xalilov str., 23, Baku AZ 1148; e-mail: info@bsu.az*

According to the results of DTA and RFA, the phase equilibriums in the Tl(Tl_3, Tl_2I_3)-S systems have been scrutinized and their diagrams built. It found that the Tl-S system is quasi-binary and noted for monotectic and eutectic equilibriums. Tl_2I_3 -S and Tl_3 -S systems are non quasi-binary due to the incongruent nature of melting of initial compounds. Crystallization by Tl_2I_3 -S and Tl_3 -S sections is a multi-stage, according to mono-and non-variant peritectic, eutectic and transition equilibriums.

Keywords: DTA, X-ray analysis, Tl-S-I system phase equilibriums, thallium iodides, sulphur

Bu iş Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondunun maliyyə yardımını ilə yerinə yetirilmişdir – **Qrant № EIF/GAM-2-2013-2(8)-25/12/4**

Redaksiyaya daxil olub 16.03.2015.