

УДК 541.123.3:546.24

## НЕКОТОРЫЕ ПОЛИТЕРМИЧЕСКИЕ СЕЧЕНИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Тl-BI-TE

Джафаров Я.И., Имамалиева С.З., Бабанлы М.Б.

Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: babanly\_mb@rambler.ru

Методами ДТА, РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных относительно таллиевого электрода цепей исследованы фазовые равновесия в системе Тl-Bi-Te по сечениям ТlTe-BiTe и ТlBiTe<sub>2</sub>-Te(Bi). Построены их Т-х диаграммы. Установлено образование твердых растворов Тl<sub>1-x</sub>Bi<sub>1+x</sub>Te<sub>2</sub> (x=0÷0,22) по разрезу ТlTe-BiTe.

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, теллуриды таллия-висмута, твердые растворы, промежуточные фазы, политермические сечения

## SEVERAL VERTICAL SECTIONS OF PHASE DIAGRAM OF Tl-BI-TE SYSTEM

Jafarov Y.I., Imamaliyeva S.Z., Babanly M.B.

Baku State University, Baku, e-mail: babanly\_mb@rambler.ru

Phase equilibria were established in the TlTe-BiTe and TlBiTe<sub>2</sub>-Te (Bi) vertical sections of Tl-Bi-Te system mainly by the X-Ray powder diffraction and differential thermal analyses, with the aid of microhardness and EMF measurements concerning thallium electrode applied to equilibrated alloys. Their T-x diagrams are constructed. The formation of solid solutions Tl<sub>1-x</sub>Bi<sub>1+x</sub>Te<sub>2</sub> (x=0÷0,22) in the section TlTe-BiTe it was founded.

**Keywords:** phase diagram, tellurides thallium-bismuth, solid solutions, intermediate phases, vertical sections

Теллуриды таллия-висмута являются перспективными функциональными материалами. Так, например Тl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> и ТlBiTe<sub>2</sub> демонстрируют высокие термоэлектрические показатели [9,10], ТlBiTe<sub>2</sub> также является топологическим изолятором [8, 11].

Для разработки методик и оптимизации условий синтеза и выращивания кристаллов теллуридов таллия-висмута необходимы надежные данные по фазовым равновесиям в системе диаграммам Тl-Bi-Te. Поэтому весьма важно детальное изучение фазовых равновесий в системе Тl-Bi-Te.

Изучению системы Тl-Bi-Te посвящены многочисленные работы. Однако их результаты, как правило, не согласуются между собой, что не позволяет получить общую совместную картину фазовых равновесий в системе Тl-Bi-Te.

В работе [5] приведена фазовая диаграмма системы Тl<sub>2</sub>Te-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в области составов Тl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub>-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, где наряду с конгруэнтно плавящимся соединением Тl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> (833К) нашло отражение соединение ТlBiTe<sub>2</sub>, плавящееся с открытым максимумом при 848К.

В работах [7,10] изучен разрез Тl<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Согласно [7] этот разрез квазибинарный и образует одно конгруэнтно плавящееся соединение ТlBiTe<sub>2</sub> (873К). Согласно же [10] сплав состава ТlBiTe<sub>2</sub> является двухфазным: ТlBiTe<sub>2</sub>+Te.

В [6] приведена диаграмма состояния разреза Тl-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, относящегося в квазибинарным системам с тремя промежуточными фазами.

Разрез ТlTe-BiTe изучен в работе [14]. Показано, что фаза, представленная мно-

гими авторами как ТlBiTe<sub>2</sub> имеет состав Тl<sub>0,94</sub>Bi<sub>1,06</sub>Te<sub>2</sub> и плавится инконгруэнтно при 777К. Обнаружена новая нестехиометрическая фаза Тl<sub>1-y</sub>Bi<sub>1+y</sub>Te<sub>2</sub> с конгруэнтным плавлением (810К) при y=0,2. Фаза Тl<sub>1-y</sub>Bi<sub>1+y</sub>Te<sub>2</sub> при температуре 688К разлагается по эвтектидной реакции



В [3] система Тl-Bi-Te исследована в области составов Тl<sub>2</sub>Te-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te. Подтверждено образование конгруэнтно плавящихся соединений Тl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> (830К) и ТlBiTe<sub>2</sub> (830К), установлены области их существования. Существование тройного соединения ТlBiTe<sub>2</sub> не подтверждено.

В [12] представлен новый, несколько отличающийся от данных [3,5] вариант фазовой диаграммы квазибинарной системы Тl<sub>2</sub>Te-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Согласно этой диаграмме соединение ТlBiTe<sub>2</sub> плавится инконгруэнтно с разложением по перитектической реакции при 793К, и дистектический максимум (818К) соответствует другой тройной фазе Тl<sub>0,83</sub>Bi<sub>1,06</sub>Te<sub>2</sub>. Также предполагается существование тройного соединения ТlBi<sub>7</sub>Te<sub>11</sub>, устойчивого в интервале температур 584-774К.

В настоящей работе исследовано взаимодействие компонентов в системе Тl-Bi-Te по разрезам ТlTe-BiTe и ТlBiTe<sub>2</sub>-Te(Bi). Соединения ТlTe, BiTe плавятся инконгруэнтно при температурах 573 и 813К [1].

### Материалы и методы исследования

Исследования проводили методами ДТА (пирометр НТР-70), РФА (D8 ADVANCE фирмы Bruker),

измерением микротвердости (прибор ПМТ-3) и ЭДС концентрационных цепей типа

(-) Tl (тв.) | глицерин + KCl + TCl | (Tl-Bi-Te) (тв.) (+) (1)

в интервале температур 300-450K.

Сплавы синтезировали из особо чистых элементов в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 850K в течение 4 ч при непрерывном перемешивании. Для приведения сплавов в состояние, максимально близкое к равновесному, образцы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 600-800 ч при температуре на 20-30K ниже солидуса.

### Результаты исследования и их обсуждение

Диаграмма состояния системы TlTe-ViTe, построенная методом ДТА, приведена на рис. 1а. Как видно, система является неквазибинарной в силу инконгруэнтного характера плавления исходных компонентов и характеризуется образованием промежуточной фазы состава  $Tl_{1-x}Bi_{1+x}Te_2$ . Эта фаза плавится конгруэнтно (810K при  $x=0,1$ ) и подвергается полиморфному превращению (при  $x=0; 0,1; 0,2$  соответственно 785, 780, 775K).

В твердом состоянии разрез пересекает гетерогенные области и TlTe+ $\gamma$  и  $\gamma+\beta_2$  ( $\gamma$  и  $\beta_2$ -твердые растворы на основе TlBiTe<sub>2</sub> и ViTe). Области гомогенности  $\gamma$ - и  $\beta_2$ -фаз при 300K составляют ~11 и ~3моль%.

Кривая ликвидуса состоит из трех ветвей, отвечающих первичной кристаллизации  $\delta$  (Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>),  $\gamma$  и  $\beta_1$  (Vi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)-фаз. В точках пересечения кривых ликвидуса происходит совместная кристаллизация фаз  $\delta+\gamma$  и  $\gamma'+\beta_1$  ( $\gamma'$ -твердый раствор на основе высокотемпературной модификации TlBiTe<sub>2</sub>). Совместная моновариантная кристаллизация  $\gamma'$  и  $\beta_1$ -фаз завершается при достижении перитектической горизонтали  $U_1$  ( $L+\beta_1 \leftrightarrow Vi_4Te_5+\gamma'$ ) при 810K. После невариантной реакции  $U_1$  исчезает  $\beta_1$ -фаза и система становится трёхфазной:  $L+\gamma'+Vi_4Te_5$ . При дальнейшем охлаждении происходит совместная кристаллизация фаз  $\gamma'$  и  $Vi_4Te_5$  по моновариантной эвтектической реакции. Окончательная кристаллизация в области составов 65-95моль% ViTe происходит по невариантной перитектической реакции  $U_2$  ( $L+Vi_4Te_5 \leftrightarrow \beta_2+\gamma'$ ) при 800K, в результате которой одновременно исчезает жидкость и  $Vi_4Te_5$  и система переходит в двухфазное состояние  $\gamma'+\beta_2$ . Горизонтальная линия при 775K относится к полиморфному переходу  $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ . Следует отметить, что на термограммах сплавов, содержащих 65-95моль% ViTe, при температуре ~685K нами обнаружены слабые термические эффекты, которые не согласуются с построенной диаграммой состояния. Указанная

температура соответствует перитектическому равновесию  $L+\beta_2 \leftrightarrow \gamma+\beta_3$  (Vi<sub>2</sub>Te) и при дополнительном отжиге сплавов при 750K интенсивность этих термических эффектов уменьшается. Поэтому мы считаем, что эти термические эффекты связаны с неравновесностью сплавов.

Совместная моновариантная кристаллизация  $\delta$ - и  $\gamma$ -фаз наблюдается в области составов 8-50 мол.% ViTe. В области составов 0-50моль.% ViTe окончательная кристаллизация происходит по невариантной реакции  $L+\delta \leftrightarrow TlTe+\gamma$  (535K) и система в твёрдом состоянии становится двухфазной: TlTe+ $\gamma$ .

Результаты измерений микротвердости и ЭДС (рис. 1б,в) подтверждают построенную диаграмму состояния. В области составов 50-61 мол.% ViTe с увеличением содержания ViTe значения микротвердости сначала монотонно увеличиваются, а, затем проходя через максимум, уменьшаются. Такая картина зависимости микротвердости от состава характерна для систем с промежуточной фазой переменного состава.

В этой области составов зависимости  $E \sim f(x)$  также имеет монотонный характер, что подтверждает непрерывное изменение состава твердых растворов. Как видно из рис. 1б,в, в двухфазных областях значения микротвердости и ЭДС остаются постоянными.

Анализ порошковых рентгенограмм сплавов  $Tl_{1-x}Bi_{1+x}Te_2$  при  $x=0 \div 0,22$  показывает, что эти сплавы гомогенны и рентгенограммы индицируются при  $R\bar{3}m$  сингонии. При разных значениях  $x$  нами вычислены параметры кристаллической решетки:

при  $x=0$ ,  $a=4,525(6)$ ;  $c=23,124(9)$  Å;

при  $x=0,1$ ,  $a=4,518(7)$ ;  $c=23,052(8)$  Å;

при  $x=0,2$ ,  $a=4,521(7)$ ;  $c=22,907(11)$  Å.

В силу инконгруэнтного характера плавления TlBiTe<sub>2</sub> разрезы TlBiTe<sub>2</sub>-Te(Vi) также являются неквазибинарными.

Разрез TlBiTe<sub>2</sub>-Te. Диаграмма состояния этого разреза (рис. 2,а) относится к эвтектическому типу. Эвтектика содержит 35 мол.% TlBiTe<sub>2</sub>, и имеет температуру 610K. На основе TlBiTe<sub>2</sub> образуются незначительные области твердых растворов. Образование g-фазы происходит при температуре 805K по реакции  $L+g \leftrightarrow g$ . Разрез является стабильным сечением тройной системы Tl-Bi-Te ниже солидуса. Наличие заметной растворимости на основе твердого TlBiTe<sub>2</sub> при высоких температурах приводит к отклонению пути кристаллизации расплавов, богатых TlBiTe<sub>2</sub> от прямой TlBiTe<sub>2</sub>-Te.

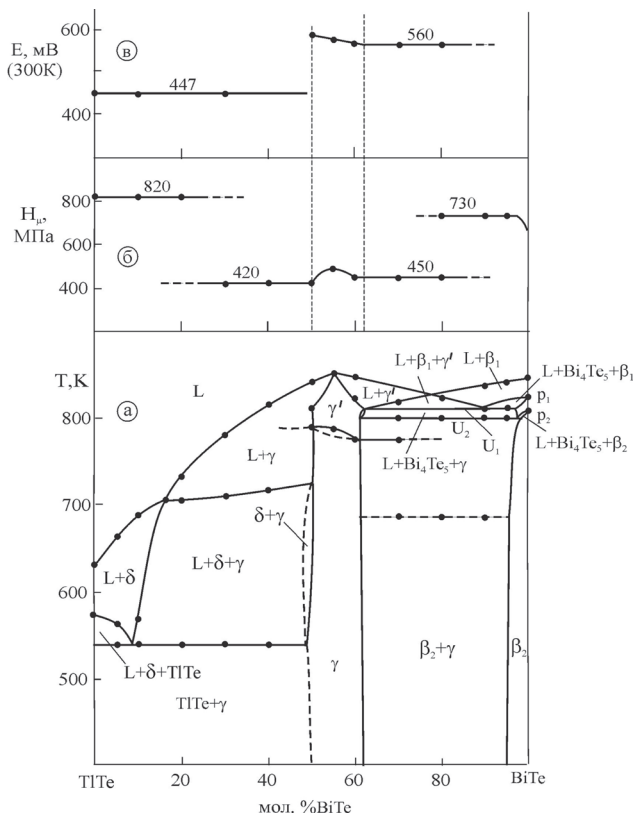


Рис. 1. Диаграмма состояния системы TlTe-BiTe

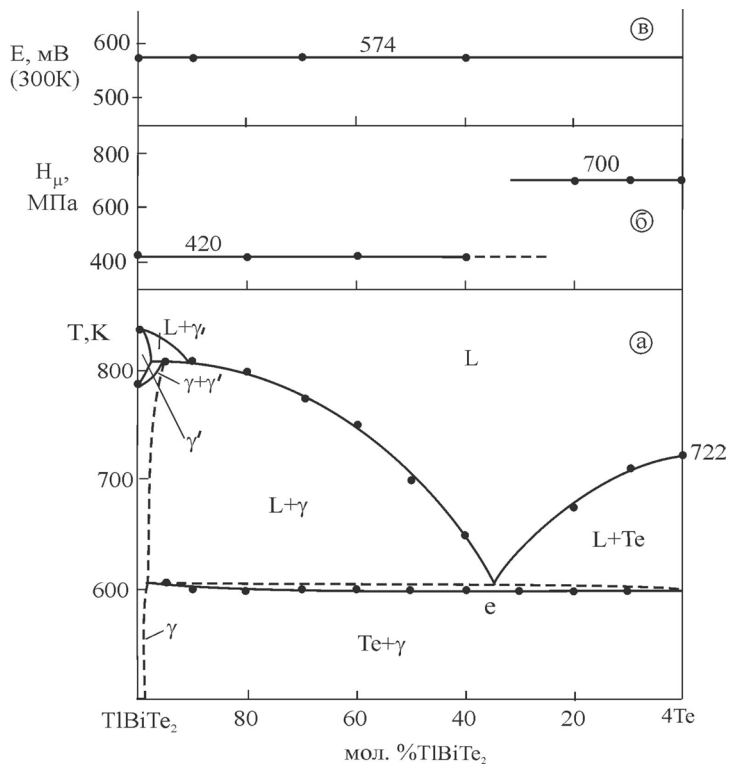


Рис. 2. Диаграмма состояния (а), зависимость микротвердости и ЭДС концентрационных элементов (в) при 300К от состава системы TlBiTe<sub>2</sub>-Te

РФА (рис. 3), а также зависимости  $H_{\mu} \sim f(x)$  и  $E \sim f(x)$  (рис. 2, б,в) системы  $TlBiTe_2$ -Te подтверждают ее Т-х диаграмму.

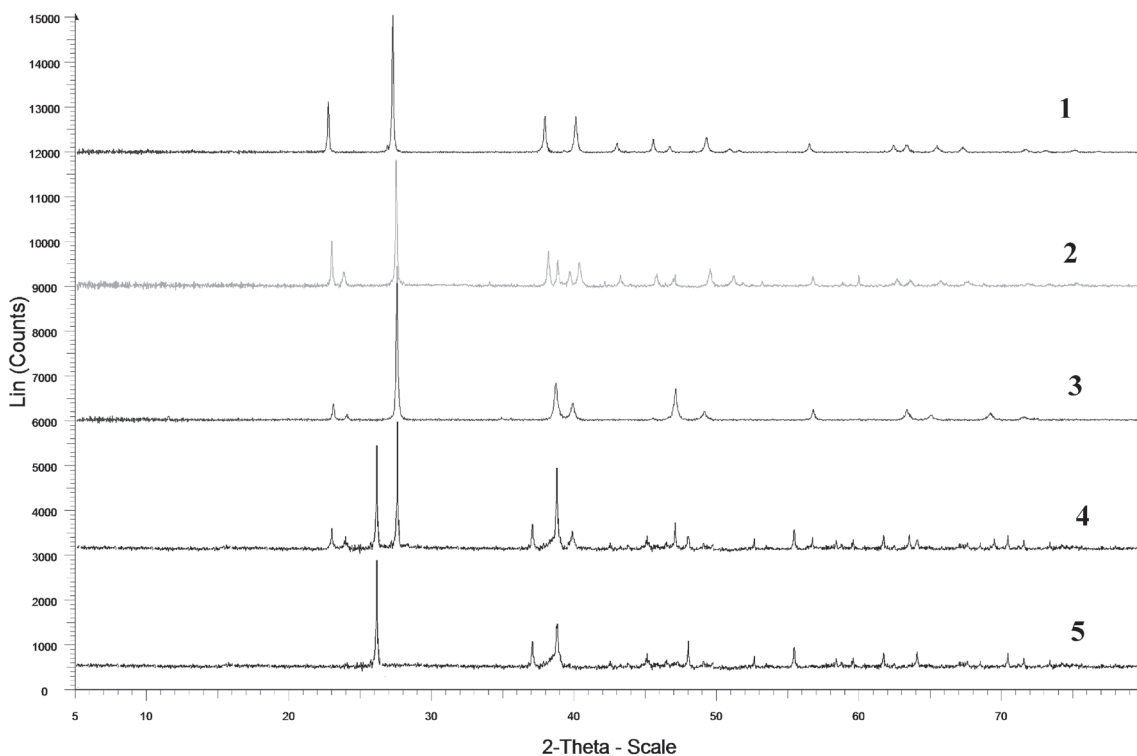


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы сплавов систем  $TlBiTe_2$ - $Te(Vi)$ : 1- $Te$ ; 2-50 мол.% $TlBiTe_2$ +50 мол.% $4Te$ ; 3 - $TlBiTe_2$ ; 4-50 мол.% $TlBiTe_2$ +50 мол.% $4Bi$ ; 5- $Bi$

На порошковых рентгенограммах сплавов присутствуют только дифракционные линии  $TlBiTe_2$  и  $Te$  (рис. 3), причем при изменении валового состава сплава значения  $q$  не меняются.

Как видно из рис. 2,б микротвердости исходных компонентов остаются постоянными в двухфазных сплавах. Это указывает на постоянство состава сосуществующих фаз, а также на незначительность области гомогенности на основе исходных компонентов.

Для значений ЭДС наблюдается аналогичная картина (рис. 2,в).

Разрез  $TlBiTe_2$ - $Bi$  (рис. 4,а) образует диаграмму состояния с эвтектическим равновесием. Эвтектика имеет состав 4 ат.%  $TlBiTe_2$  и кристаллизуется при 530К. Область гомогенности  $g$ -фазы по этому разрезу достигает ~3мол.%. Результаты РФА (рис. 3), измерения микротвердости (рис. 4,б) и ЭДС (рис. 4,в) подтверждают построенную диаграмму.

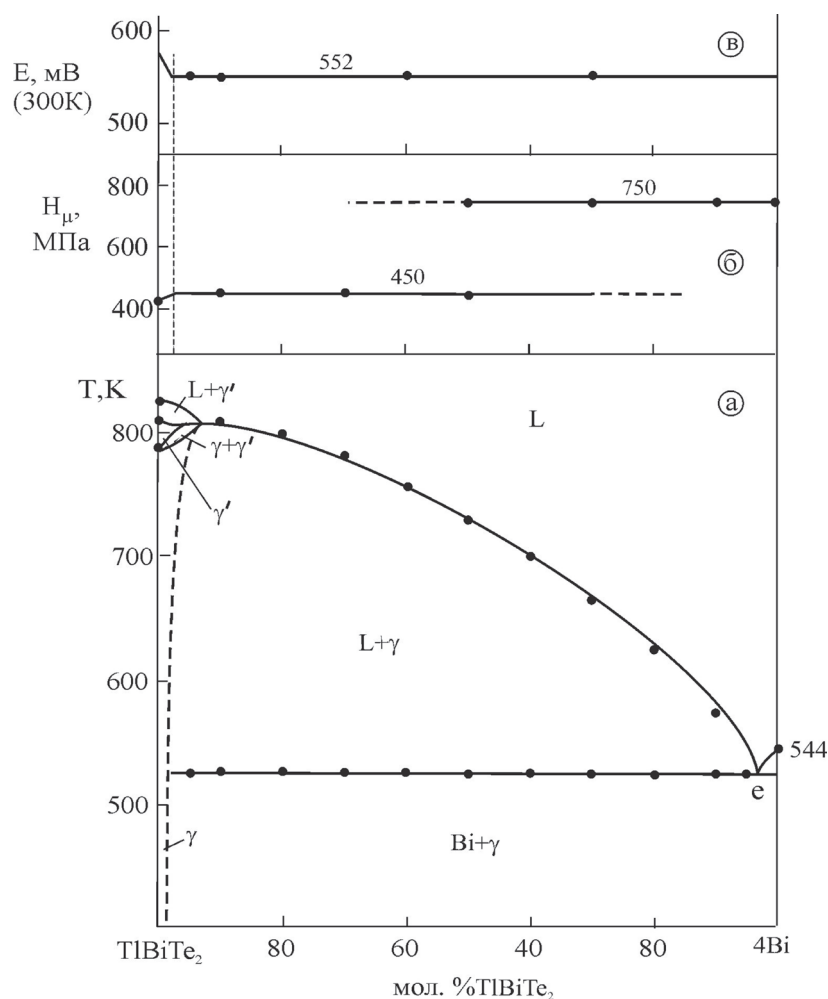


Рис. 4. Диаграмма состояния (а), зависимость микротвердости (б) и ЭДС концентрационных элементов (в) при 300К от состава системы  $TlBiTe_2-Bi$

**Список литературы**

1. Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. ASM International, 2010, 855p
2. Бабанлы М.Б., Ахмадьяр А., Кулиев А.А. Система  $Tl_2Te-Bi_2Te_3-Te$  // Ж. Неорган. химии, 1985, т.30, №9, с.2356-2361.
3. Берг Л.Г., Абдульманов А.Г. Квазибинарная система  $Bi_2Te_3-Tl_9Bi_6Te_6$  // Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1970, Т.6, №12, с. 2192-2193.
4. Борисова Л.А., Ефремова М.В., Ахмедова Ф.И. Свойства сплавов  $Tl-Bi-Te$ . // Ж. неорган. химии, 1963, т.8, №12, с.2700-2704
5. Борисова Л.А., Ефремова М.В., Власов В.В. Диаграмма состояния системы  $Tl_2Te_3-Bi_2Te_3$  и свойства полученных сплавов // Докл. АН СССР, 1963, т.149, №1, с. 117-119.

6. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008, т.77, №1, с. 3-21.
7. Chiang P.W., Gluck J.V. The Te-rich Region of the Bi-Tl-Te System  $Bi_2Te_3-Tl_2Te_3$  and  $TlBiTe_2-Te$  Sections. // J. Appl. Phys., 1967, v.38, №12, p.4671-4678.
8. Eremeev S.V., Landolt G., Aliyev Z.S., Babanly M.B., Amiraslanov I.R. et al. Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators // Nature Commun. 3:635. Doi: 10.1038/ncomms1638 (2012).
9. Gawel W., Zaleska E., Terpilowski J. Phase diagram for the  $Tl_2Te-Bi_2Te_3$  system // J. Thermal Analysis and Calorimetry, 1989, v.35, pp.59-68.
10. Pradel A., Tedenac J.- C., Brun G., Maurin M. Mise au point dans le ternaire  $Tl-Bi-Te$ . Existence de deux phases nonstoechiometriques de type  $TlBiTe_2$  // J. Sol. State Chem., 1982, v. 45, Issue 1, p. 99-111.