

УДК 544.344.3:546.289'24

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$ **¹Алекберова Т.М., ²Гусейнов Ф.Н., ²Бабанлы М.Б.**¹*Бакинский государственный университет, Баку;*²*Институт катализа и неорганической химии НАНА, Баку, e-mail: Babanly_mb@rambler.ru*

Методами ДТА и РФА исследована система $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$. Построены ряд политермических сечений, изотермическое сечение при 600 К фазовой диаграммы, а также проекции поверхностей ликвидуса и солидуса. Установлено, что около 90% площади концентрационного треугольника занимает область твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 (δ -фаза). На основе Tl_2Te образуется узкая область твердых растворов (α -фаза).

Ключевые слова: теллуриды таллия-германия, фазовые равновесия, поверхность ликвидуса, твердые растворы, кристаллическая решетка

PHASE EQUILIBRIA IN THE $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$ SYSTEM**¹Alakbarova T.M., ²Guseynov F.N., ²Babanly M.B.**¹*Baku State University, Baku;*²*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS, Baku, e-mail: Babanly_mb@rambler.ru*

The phase equilibria in the $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$ system were investigated by using differential-thermal and X-ray diffraction analyses. Several isopleth sections and isothermal section at 600 K, as well as projections of the liquidus and solidus surfaces, were constructed based on the experimental data. It was established that homogeneity area of solid solutions with Tl_5Te_3 structure (δ -phase) occupied about 90% of the concentration triangle. A narrow area of solid solutions (α -phase) based on Tl_2Te was detected.

Keywords: thallium-germanium tellurides, phase equilibria, liquidus surface, solid solutions, crystal structure

Халькогениды тяжелых металлов, в том числе таллия, относятся к важным функциональным материалам, обладающим термоэлектрическими, фотоэлектрическими, оптическими и др. свойствами [4,5]. Некоторые из них, в частности соединения $TlBV^X_2$ (B^V - Sb, Bi, X - Se, Te) являются топологическим изоляторами и считаются перспективными для использования в спинтронике и в топологических квантовых компьютерах [7,11].

Тройная система Tl-Ge-Te изучена в ряде работ. В [2] представлена фазовая диаграмма подсистемы $Tl_2Te-GeTe-Te$, а в [3] – подсистемы $Tl-Tl_2Te-GeTe-Ge$. Согласно данным этих работ, в системе образуются тройные соединения $TlGeTe_2$, Tl_2GeTe_3 , Tl_2GeTe_2 и Tl_8GeTe_5 . Первые три плавятся инконгруэнтно по перитектической реакции при 648, 633 и 691 К, а третье – конгруэнтно при 753 К. Соединение Tl_8GeTe_5 кристаллизуется в тетрагональной структуре типа Tl_5Te_3 и образует непрерывный ряд твердых растворов с ним [2, 9]. В [6] указывается на существование также соединения Tl_2GeTe_5 . По данным [5, 6], Tl_2GeTe_3 , Tl_2GeTe_2 и Tl_8GeTe_5 проявляют термоэлектрические свойства.

Несмотря на изученность фазовых равновесий в тройной системе Tl-Ge-Te, подсистема $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$ требует более детального исследования, так как в ней можно ожидать образование широкой области твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 .

Учитывая вышеизложенное, данная работа посвящена изучению фазовых равновесий в системе $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$.

Два первых соединения исследуемой системы нашли свое отражение на фазовой диаграмме системы Tl-Te, построенной в работе [1], где показано, что Tl_2Te и Tl_5Te_3 плавятся конгруэнтно при 698 и 723 К и образуют между собой эвтектику (695 К, ~34 ат.% Te). Эти данные подтверждены в работе [10]. Tl_2Te кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет собственный структурный тип (пр.гр. C_2/C ; $a=15,662$; $b=8,987$; $c=31,196$ Å, $b=100,76^\circ$, $z=44$) [8], а тетрагональная решетка Tl_5Te_3 имеет параметры $a=8,930$; $c=12,598$ Å [12]. Соединение Tl_8GeTe_5 кристаллизуется в тетрагональной решетке типа Tl_5Te_3 с параметрами $a=8,918$; $c=13,055$ Å [9].

Материалы и методы исследования

Соединения Tl_2Te , Tl_5Te_3 и Tl_8GeTe_5 , плавящиеся конгруэнтно, непосредственно кристаллизуются из расплавов стехиометрического состава. Поэтому их синтез проводили сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты вакуумированных (~ 10^{-2} Па) кварцевых ампулах при температурах на 30–50° выше температур плавления с последующим медленным охлаждением. Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА.

Сплавы системы $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$ каждый массой 1 г. готовили сплавлением предварительно синтезированных исходных соединений в вакуумиро-

ванных запаянных ампулах при 800К и отжигали при 600К в течение 500 ч.

Исследования проводили методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system) и РФА (Bruker D8 ADVANCE). Параметры кристаллических решеток исходных соединений и промежуточных сплавов были определены по данным порошковых рентгенограмм с помощью программного обеспечения Topas V3.0.

Результаты исследования и их обсуждение

Совместная обработка экспериментальных данных, полученных методами ДТА

и РФА (табл. 1,2), позволила установить характер фазовых равновесий в системе $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$ (рис. 1–5).

Система $Tl_2Te-Tl_8GeTe_5$ (рис. 1) квази-бинарна и относится к эвтектическому типу с ограниченными твердыми растворами на основе исходных соединений. Эвтектика (e_1) имеет состав 90 мол% Tl_2Te и кристаллизуется при 695К. При эвтектической температуре растворимость на основе Tl_2Te (α -фаза) составляет ~5мол%, а на основе Tl_8GeTe_5 (d-фаза) ~40 мол%.

Таблица 1

Некоторые свойства фаз в системе $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$

Разрез	Состав	Термические эффекты нагрева, К
	Tl_2Te	698
	Tl_5Te_3	723
	Tl_8GeTe_5	753
$Tl_2Te-Tl_8GeTe_5$	мол% Tl_2Te	
	10	743–748
	20	732–744
	30	717–740
	40	698–736
	50	695–730
	60	695–725
80	695–708	
$Tl_2Te-[B]$	20	723–737
	40	714–729
	60	705–720
	70	696–715
	80	698–708
$Tl_8GeTe_5-[A]$	мол% Tl_8GeTe_5	
	20	707–725
	40	713–734
	60	722–743
80	735–748	

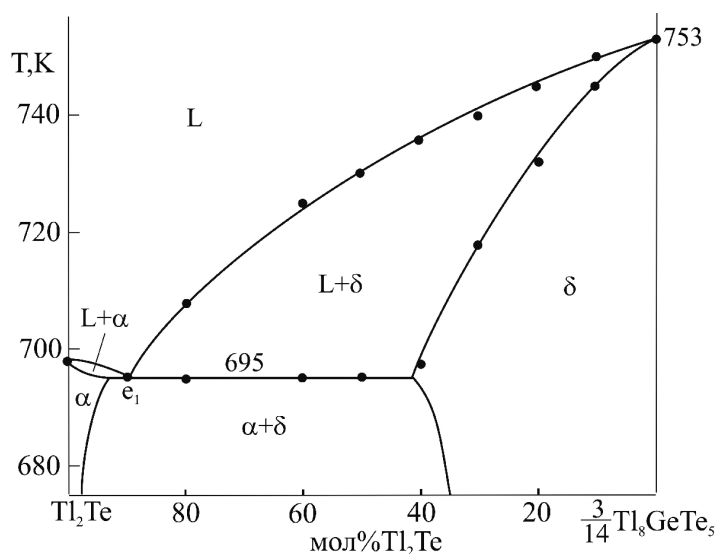


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $Tl_2Te-Tl_8GeTe_5$

Некоторые свойства фаз в системе $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$

Разрез	Состав	Сингония, параметры кристаллической решетки, Å
	Tl_2Te	Моноклинная, Пр.гр. C2/c; $a = 15.658 (8)$; $b = 8.989 (4)$; $c = 31.192 \text{Å} (12)$, $\beta = 100.76$, $z = 44$
	Tl_5Te_3	Тетрагональная, I4/mcm; $a=8.930 (3)$; $c=12.598 (6)$
	Tl_8GeTe_5	«-»; $a=8.907(6)$; $c=13.051 (8)$
$Tl_2Te-Tl_8GeTe_5$	мол% Tl_2Te	
	20	«-»; $a=8.911(4)$; $c=12.934 (8)$
	30	«-»; $a=8.914(5)$; $c=12.873 (7)$
	40	«-»; $a=8.915(5)$; $c=12.875 (7)$
	60	«-»; $a=8.916(6)$; $c=12.875 (8)$
	80	«-»; $a=8.915(6)$; $c=12.876 (8)$
$1,75Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$	мол% Tl_8GeTe_5	
	20	«-»; $a=8.924(4)$; $c=12.717 (8)$
	40	«-»; $a=8.919(4)$; $c=12.778 (8)$
	60	«-»; $a=8.914(5)$; $c=12.861 (9)$
	80	«-»; $a=8.911(5)$; $c=12.938 (8)$

Результаты РФА подтверждают фазовую диаграмму (табл. 2, рис. 2,3). Как видно из рис. 2, сплав состава 30 мол% Tl_2Te однофазный и имеет дифрактограмму, аналогичную Tl_5Te_3 , а сплав состава 50 мол% Tl_2Te двухфазный и наряду с α -фазой содержит слабые рефлексы α -фазы. Характер концентрационной зависимости параметров решетки сплавов изученной системы под-

тверждает образование ~35 мол% твердых растворов на основе Tl_8GeTe_5 (рис. 3а).

Результаты рентгеновского исследования выборочных сплавов боковой системы $Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$ (табл. 2, рис. 3б) показали образование непрерывного ряда твердых растворов с линейным изменением параметров тетрагональной решетки, тем самым подтвердив данные [6].

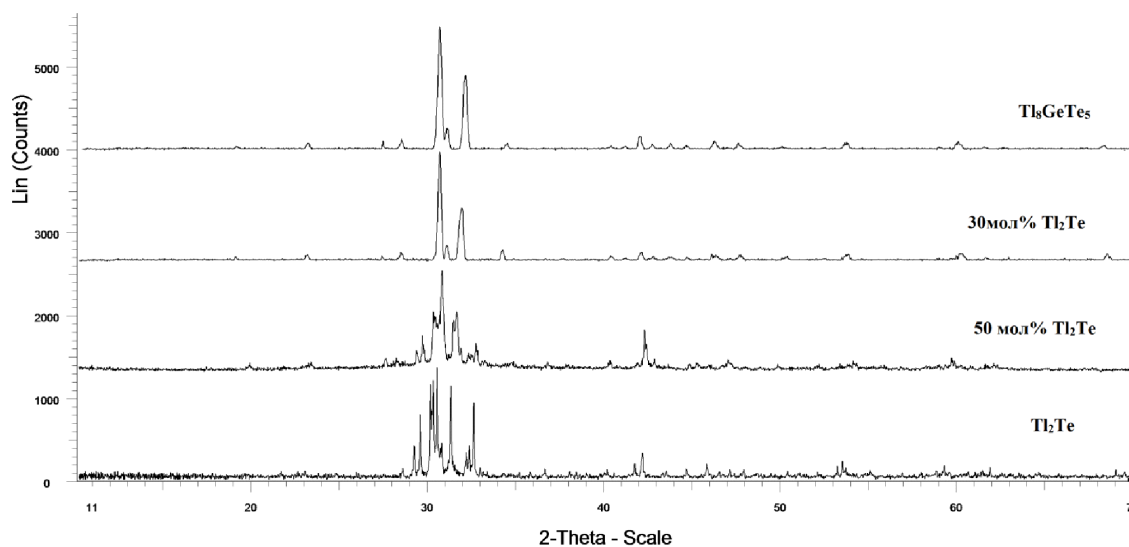


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы некоторых сплавов системы $Tl_2Te-Tl_8GeTe_5$

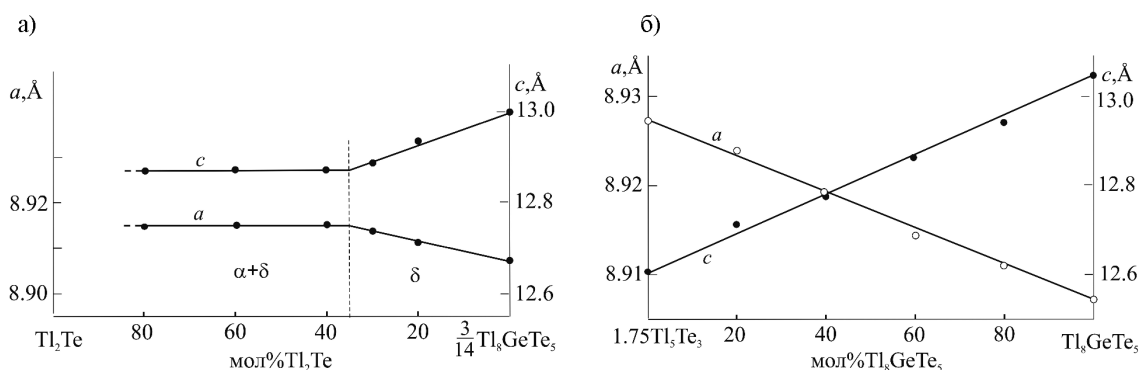


Рис. 3. Зависимости параметров кристаллической решетки от состава в системах $Tl_2Te-Tl_8GeTe_5$ (а) и $Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$ (б)

Политермические сечения. На рис. 4 представлены политермические сечения Tl_8GeTe_5 -[A] и Tl_2Te -[B] фазовой диаграммы системы $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$ (А и В – сплавы составов 1:1 боковых систем).

Как видно из рис. 3а, по разрезу Tl_8GeTe_5 -[A] во всей области составов из расплава кристаллизуется только d-фаза.

По разрезу Tl_2Te -[B] в области составов до ~90 мол% Tl_2Te из расплава первично кристаллизуется d-фаза, а из расплавов с боль-

шим содержанием Tl_2Te первично кристаллизуется α -фаза на основе Tl_2Te . В интервале составов 70–95 мол% Tl_2Te наблюдается моновариантное равновесие $L \leftrightarrow \alpha+d$, которое должно привести к возникновению трехфазной области $L+\alpha+d$. Поскольку эту область экспериментально установить не удалось из-за незначительности температурного интервала, она обозначена пунктиром. По данному разрезу области гомогенности α - и d-фазы достигают 5 и 65 мол%.

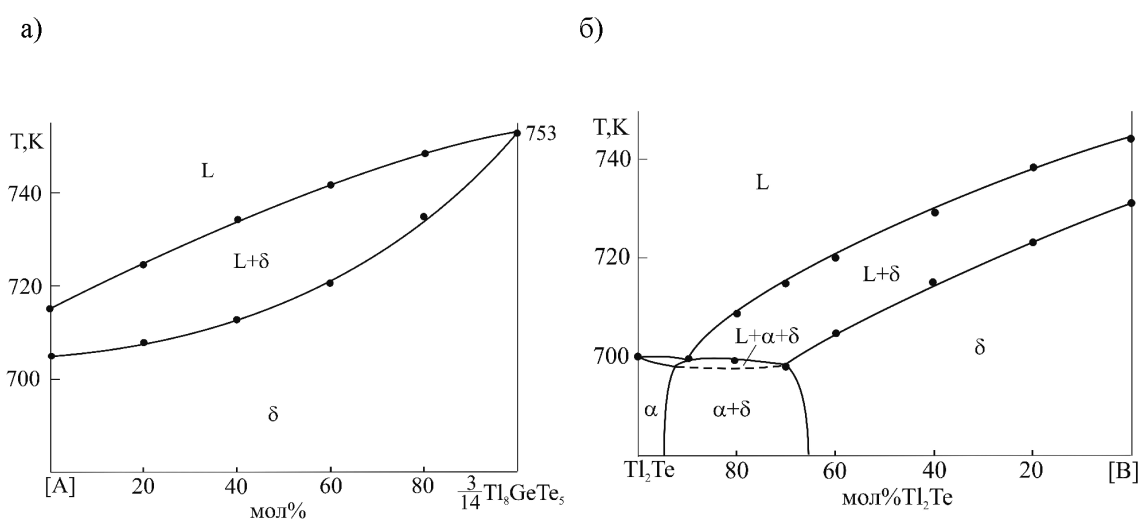


Рис. 4. Политермические сечения Tl_8GeTe_5 -[A] (а) и Tl_2Te -[B] (б) фазовой диаграммы системы $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$

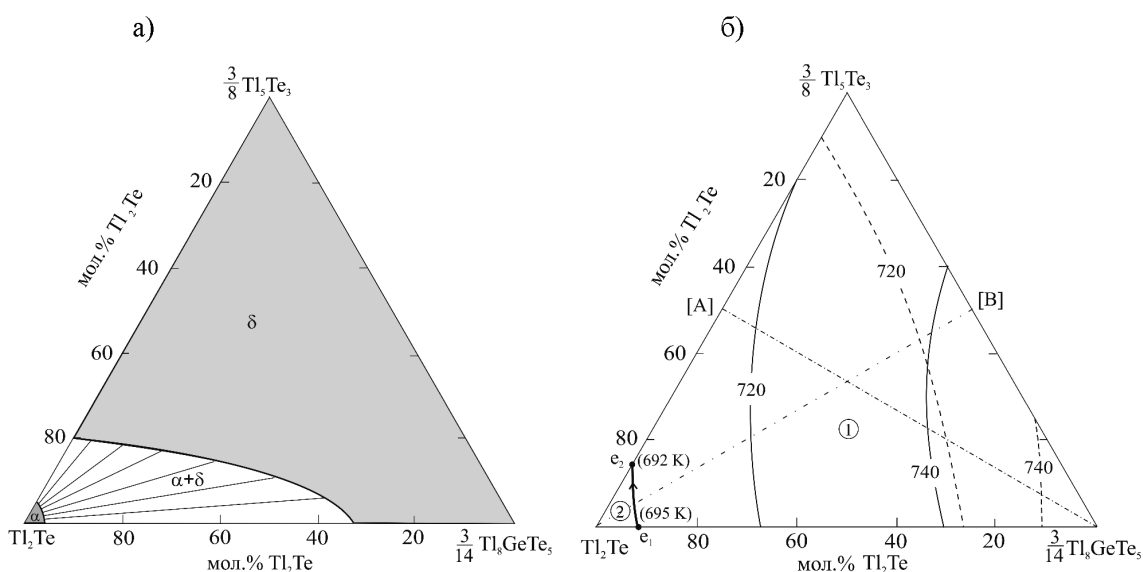


Рис. 5. Изотермическое сечение при 600К фазовой диаграммы (а) и проекции поверхностей ликвидуса (сплошные линии) и солидуса (пунктиры) (б) системы $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$. Прямые «точка тире» – изученные разрезы. Поля первичной кристаллизации: 1–d; 2–a

Изотермическое сечение при 600К фазовой диаграммы системы $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$ (рис. 5а) состоит из трех фазовых полей. Большую часть площади концентрационного треугольника занимает область d-твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 , а-фаза на основе Tl_2Te занимает узкую область (~5 мол%) у соответствующего угла треугольника. Эти поля разграничены двухфазной областью a+d.

Поверхности ликвидуса и солидуса (рис. 5б). Ликвидус системы $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$ состоит из двух полей, отвечающих первичной кристаллизации а- и d- фаз. Кривая e_1e_2 , разграничивающая эти поля, отвечает моновариантному эвтектическому равновесию $L \leftrightarrow a+d$ в узком интервале 695–692К. Изотермы солидуса представлены пунктирами.

Заключение

Получена полная картина фазовых равновесий в системе $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5$. Характерной особенностью этой системы является образование широкого поля δ-твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 , занимающего большую часть площади концентрационного треугольника.

Представленные результаты могут быть использованы для выбора составов расплавов и температурных режимов при выращивании кристаллов d- фазы, представляющей интерес как потенциальный термоэлектрический материал.

Список литературы

1. Асадов М.М., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системе Tl-Te // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1977. – Т.13, №8. – С.1407–1410.
2. 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.
3. Кулиева Н.А., Саттар-заде И.С., Бабанлы М.Б. Тройная взаимная система $Tl_2Te+Ge \leftrightarrow 2Tl+GeTe$ // Изв.АН СССР. Неорг. материалы. – 1982. – Т. 18, №5. – С. 764–770.
4. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник / Под ред. А.В. Новоселовой и В.Б. Лазарева – М.: Наука, 1976. – 339 с.
5. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. – 2008. – Т.77, №1. – С.3–21.
6. Abdoulaye A.T., Kra G., Eholie R., Olivier-Fourcade J., Jumas J.-C., Maurin M. Sur le ternaire Tl-Ge-Te: étude structurale de la phase Tl_2GeTe_5 // J. Sol. State Chem., 1990, v. 84, №2, pp. 245–252.
7. Aliev Z.S., Babanly M.B. Phase diagrams in design of topological insulators based on complex thallium chalcogenides // Az. Chem.J., 2016, №3, pp. 91–105.
8. Cerny R., Joubert J., Filinchuk Y., Feutelais Y. Tl_2Te and its relationship with Tl_5Te_3 // Acta Crystallogr. C. 2002, v.58, №5, p.163–165.
9. Kurosaki K., Kosuga A., Charoenphakdee A., Matsumoto H., Muta H. and Yamanaka S. Thermoelectric Properties of Tl_8GeTe_5 with Low Thermal Conductivity // Materials Transactions, 2008, v. 49, №8, pp.1728–1730.
10. Okamoto H. Te-Tl (Tellurium-Thallium). // J. Phase Equilibria, 2001, v.21, № 5, p. 501.
11. Pielmeier F., Landolt G., Slomski B., Mu S., et al. Response of the topological surface state to surface disorder in $TlBiSe_2$ // New J. Phys., 2015, v.17, pp. 023067–8.
12. Schewe I., Böttcher P., Schnering H.G. The crystal structure of Tl_5Te_3 and its relationship to the Cr_3B_3 // Z. Kristallogr., 1989, Bd188, p. 287–298.