

УДК 544.344.3: 289/24

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ TL-TE-I В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ TLI-TL₂TEI₆-I

Бабанлы Д.М., Имамалиева С.З., Гаджиева К.И., Тагиев Д.Б.

Институт Катализа и Неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана, Баку,

e-mail: babanly_mb@rambler.ru

В работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе Tl-Te-I в области составов TlI-Tl₂TeI₆-I методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. Построены некоторые политермические разрезы фазовой диаграммы и проекция поверхности ликвидуса. На поверхности ликвидуса разграничены поля первичной кристаллизации 5 фаз (TlI, Tl₂I₃, TlI₃, Tl₂TeI₆ и I₂). В системе выявлен ряд нон- и моновариантных перитектических, переходных и эвтектических равновесий, определены координаты соответствующих точек и кривых на фазовой диаграмме. Установлено, что в субсолидусе система состоит из трех трехфазных полей: TlI + Tl₂I₃ + Tl₂TeI₆, Tl₂I₃ + TlI₃ + Tl₂TeI₆, TlI₃ + I₂ + Tl₂TeI₆.

Ключевые слова: система Tl-Te-I, иодиды таллия, теллуриодиды таллия, фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, политермический разрез

THE PHASE DIAGRAM OF THE SYSTEM TL-TE-I IN THE COMPOSITIONAL RANGE OF TLI-TL₂TEI₆-I

Babanly D.M., Imamaliyeva S.Z., Hacıyeva K.I., Tagiyev D.B.

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M. Nagiyev of NASA, Baku,

e-mail: babanly_mb@rambler.ru

The paper presents the results of study of phase equilibria in the Tl-Te-I system in the TlI-Tl₂TeI₆-I composition area by methods differential thermal and X-ray analyses. Some polythermal sections and the projection of the liquidus surface of the phase diagram were constructed. Five fields of primary crystallization (TlI, Tl₂I₃, TlI₃, Tl₂TeI₆ and I₂) were outlined on the liquidus surface. A number of non- and monovariant peritectic, transition and eutectic equilibria, as well as, the coordinates of the corresponding points and curves on the phase diagram were determined. It was found that, the system consists of 3 three-phase fields in subsolidus: TlI + Tl₂I₃ + Tl₂TeI₆, Tl₂I₃ + TlI₃ + Tl₂TeI₆ and TlI₃ + I₂ + Tl₂TeI₆.

Keywords: the system Tl-Te-I, telluro-iodides of thallium, phase diagram, liquidus surface, polythermal section

Халькогалогениды тяжелых *p*-элементов, в частности таллия, и фазы на их основе представляют интерес для разработки функциональных материалов различного назначения [7,10]. Разработка и оптимизация процессов получения и очистки многокомпонентных неорганических материалов базируется на данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах. В работах [2-4] одним из авторов изучены фазовые равновесия в системах Tl-Te-Cl(Br) в которых выявлены тройные соединения Tl₅Te₂Cl(Br).

Фазовые равновесия в тройной системе Tl-Te-I изучена в ряде работ [5, 6, 8]. В [6] построена фазовая диаграмма квазибинарного разреза TlI-Tl₂TeI₆ и показано, что она характеризуется образованием соединения Tl₅Te₂I с инконгруэнтным плавлением по синтетической реакции при 775K.

В [5] установлено, что на разрезе TlI-TeI₄ образуется соединение состава Tl₂TeI₆, плавящееся конгруэнтно при 700K и кристаллизующееся в моноклинную структуру (Пр. гр. *P2₁/c*) с параметрами решетки $a = 7.765$; $b = 8.174$; $c = 13.756 \text{ \AA}$, $\beta = 124.2^\circ$ [5].

В работе [8] нами представлена, полная картина равновесий в подсистеме Tl-TlI-Te, включающая проекцию поверхности ликвидуса, некоторые политермические разрезы и изотермическое сечение при 300K фазовой диаграммы.

Существование конгруэнтно плавящегося тройного соединения Tl₂TeI₆ позволяет триангулировать область составов TlI-Te-I системы Tl-Te-I на следующие самостоятельные подсистемы: TlI-Tl₂TeI₆-Te, TlI-Tl₂TeI₆-I, Tl₂TeI₆-TeI₄-Te и Tl₂TeI₆-TeI₄-I.

В данной работе приводятся результаты по фазовым равновесиям в подсистеме TlI-Tl₂TeI₆-I (A).

Материалы и методы исследования

Иодиды таллия TlI, Tl₂I₃, TlI₃ и тройное соединение Tl₂TeI₆ синтезированы прямым взаимодействием элементарных компонентов высокой степени чистоты (Tl, 99,999 масс. % Alfa Aesar; Te, 99,999 масс. % Alfa Aesar; сублимированный йод, 99,9 масс. %, PA-ACS) в вакуумированных (~10⁻² Па) кварцевых ампулах.

Методики синтеза соединений TlI, Tl₂I₃ и TlI₃ детально описаны в наших предыдущих работах [1, 8].

Тройное соединение Tl₂TeI₆ было синтезировано сплавлением соответствующих количеств элементарных компонентов в вакуумированной кварцевой

ампуле в двухзонной наклонной печи. Температура нижней «горячей» зоны составляла ~ 750К, а верхней «холодной» ~380К. Результаты ДТА синтезированного Tl_2TeI_6 показали, что оно плавится при 645К, что значительно ниже, чем данные [5] (700К). Однако рентгенограмма и рассчитанные из него параметры кристаллической решетки Tl_2TeI_6 хорошо согласуются с приведенными в [5].

Для изучения фазовых равновесий в подсистеме $TlI-Tl_2TeI_6-I$ приготовили равновесные сплавы по разрезам Tl_2TeI_6-I , Tl_2TeI_6-TlI , $Tl_2I_3-Tl_2TeI_6$ и $TlI_3-Tl_2TeI_6$, а также ряд образцов вне их. Сплавы готовили сплавлением предварительно синтезированных соединений и элементарного иода в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим ступенчатым отжигом при 500К (100 ч.), 380К (100 ч.) и медленным охлаждением. Масса каждого образца составляла 0,5 г.

Исследования проводили методами ДТА (пирометр Termoskan-2, хромель-алюмелевые термопары) и РФА (диффрактометр D8 ADVANCE, CuK_α -излучение).

Результаты исследования и их обсуждение

Граничные квазибинарные системы.

Нами установлено, что обе боковые составляющие системы (А) квазибинарны и относятся к эвтектическому типу (рис. 1, а, б). Эвтектические точки имеют следующие координаты: ~67 мол % Tl_2TeI_6 , 610К (e_1) и ~3 мол % Tl_2TeI_6 , 385К (e_3).

При построении поверхности ликвидуса системы $TlI-Tl_2TeI_6-I$ помимо собственных экспериментальных данных по вышеуказанным боковым системам и ряду внутренних сечений была использовано фазовая диаграмма бинарной системы $Tl-I$ [9].

Поверхность ликвидуса системы $TlI-Tl_2TeI_6-I$ (рис. 2) состоит из пяти полей, отвечающих первичной кристаллизации (TlI)_{II} (индекс II указывает на высокотемпературную модификацию), Tl_2TeI_6 , Tl_2I_3 , TlI_3 и I_2 .

Эти поверхности разграничены рядом кривых с трехфазными эвтектическими

и перитектическими равновесиями, а также точками U_1 , U_2 и E с четырехфазными невариантными равновесиями (рис. 2).

Типы и температуры всех невариантных равновесий включая боковые системы приведены в табл.1, а типы и температурные интервалы моновариантных равновесий в табл.2.

Процессы равновесной кристаллизации расплавов в данной системе наглядно демонстрируют представленные на рис. 3–5 политермические разрезы фазовой диаграммы.

Рассмотрим их в контексте с проекцией поверхности ликвидуса.

Разрез $Tl_2I_3-Tl_2TeI_6$ (рис. 3, а) ниже солидуса стабильный, т.е. сплавы состоят из двухфазных смесей исходных соединений, что подтверждено рентгенографическим методом. Однако, этот разрез неквазибинарный, так как соединение Tl_2I_3 плавится с разложением по перитектической реакции (рис.3а, точка P_1), вследствие чего в широкой области составов из расплава первично кристаллизуется фаза (TlI)_{II}, не находящаяся по составу на данном разрезе.

После первичной кристаллизации фаз происходит совместная кристаллизация TlI и Tl_2TeI_6 по моновариантной эвтектической схеме (горизонталь при 600К и кривая KU_1). В результате этого на Т-х диаграмме формируется трехфазная область $L + (TlI)_{II} + Tl_2TeI_6$. Горизонталь при 525К отвечает переходной реакции U_1 (рис. 2, табл. 1). Поскольку образцы по суммарному составу находятся на разрезе $Tl_2I_3-Tl_2TeI_6$, то в данной реакции обе исходные фазы одновременно расходуются полностью и система переходит в двухфазное состояние $Tl_2I_3 + Tl_2TeI_6$.

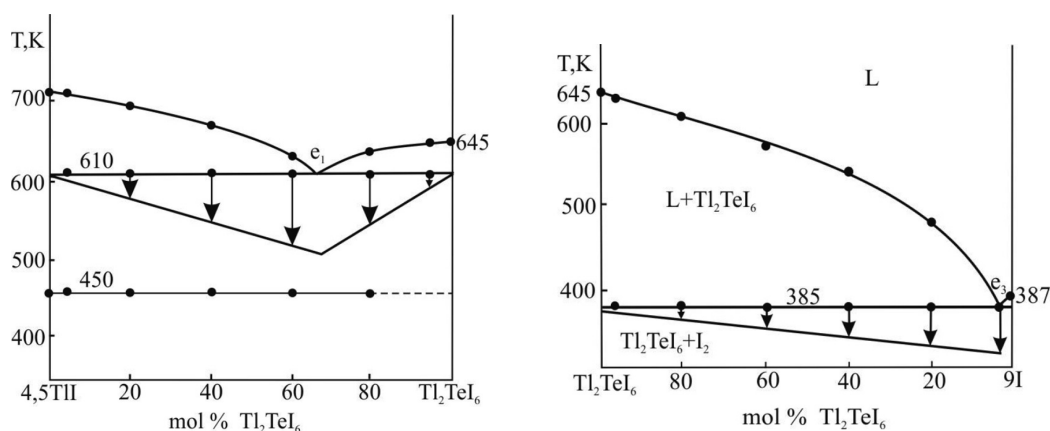


Рис. 1. Фазовые диаграммы системы $Tl_2TeI_6-4.5TlI$ (а) и Tl_2TeI_6-9I (б) тройной системы $TlI-Tl_2TeI_6-I$

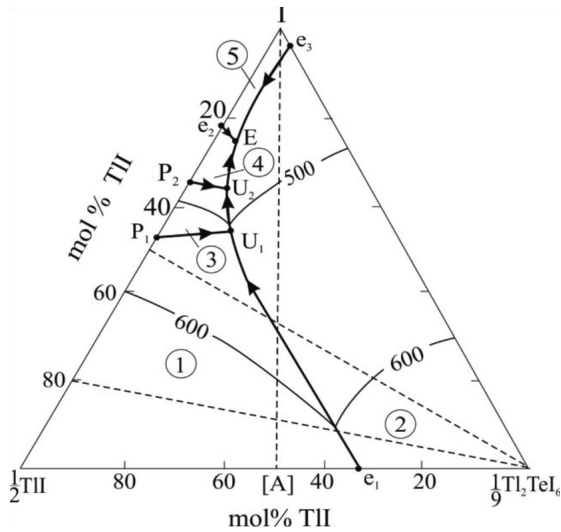


Рис. 2. Поверхность ликвидуса системы TlI-Tl₂Te₆-I. Поля первичной кристаллизации: 1-TlI, 2-Tl₂Te₆, 3-Tl₂I₃, 4-TlI₃, 5-I₂

Таблица 2

Моновариантные равновесия в системе TlI – Tl₂Te₆ – I

Кривая на рис. 2	Равновесие	Температура, К
e ₁ U ₁	L ↔ (TlI) _{II} + Tl ₂ Te ₆	630-252
P ₁ U ₁	L + (TlI) _{II} ↔ Tl ₃ I ₄	533-525
U ₁ U ₂	L ↔ Tl ₃ I ₄ + Tl ₂ Te ₆	525-390
P ₂ U ₂	L + Tl ₃ I ₄ ↔ TlI ₃	401-390
U ₂ E	L ↔ TlI ₃ + Tl ₂ Te ₆	390-360
e ₂ E	L ↔ TlI ₃ + I ₂	363-360
e ₂ E	L ↔ Tl ₂ Te ₆ + I ₂	383-360

Разрез TlI₃-Tl₂Te₆ (рис. 3, б) также неквазибинарный, но стабильный ниже солидуса. Ликвидус состоит из двух ветвей, отвечающих первичной кристаллизации Tl₂Te₆ (0-70 мол% TlI₃) и (TlI)_{II} (70-100 мол% TlI₃). Ниже ликвидуса происходит кристаллизация двухфазных смесей (TlI)_{II} + Tl₂Te₆ (0-85 мол% TlI₃) и Tl₂I₃ + Tl₂Te₆ (85-100 мол% TlI₃), чему на рис. 2 отвечают кривые p₁U₁ и e₁U₁ (см. также табл. 2). Затем кристаллизация продолжается по невариантной переходной реакции U₁ моновариантной переходной перитектической (p₂U₂) и эвтектической (U₁U₂) схемам и завершается при 390К по невариантной переходной реакции U₂ (см. рис. 2, табл. 1, 2).

Таблица 1
Нонвариантные равновесия в системе TlI – Tl₂Te₆ – I

Точка на рис. 2	Равновесие	Температура, К
e ₁	L ↔ (TlI) _{II} + Tl ₂ Te ₆	630
e ₂	L ↔ TlI ₃ + I ₂	363
e ₃	L ↔ Tl ₂ Te ₆ + I ₂	383
E	L ↔ TlI ₃ + Tl ₂ Te ₆ + I ₂	360
P ₁	L + (TlI) _{II} ↔ Tl ₃ I ₄	533
P ₂	L + Tl ₂ I ₃ ↔ TlI ₃	401
U ₁	L + (TlI) _{II} ↔ Tl ₂ I ₃ + Tl ₂ Te ₆	525
U ₂	L + Tl ₂ I ₃ ↔ TlI ₃ + Tl ₂ Te ₆	390

Разрез [A]-I₂ (рис. 4). Здесь в качестве одного из «компонентов» взята двухфазная смесь TlI + Tl₂Te₆ состава [A] (см. рис. 2). Этот разрез интересен тем, что ниже солидуса пересекает все трехфазные области (TlI + Tl₂I₃ + Tl₂Te₆, Tl₂I₃ + TlI₃ + Tl₂Te₆, TlI₃ + Tl₂Te₆ + I₂) и отражает практически все не- и моновариантные равновесия, наблюдающиеся в системе TlI-Tl₂Te₆-I₂.

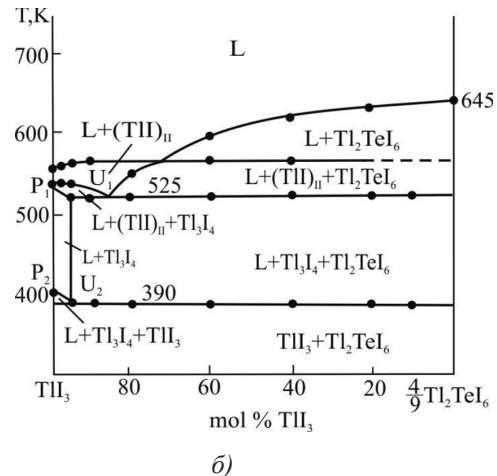
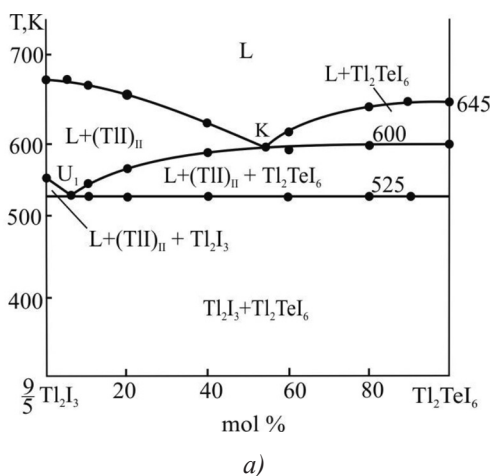


Рис. 3. Политермические разрезы Tl₂I₃-Tl₂Te₆ (а) и TlI₃-Tl₂Te₆ (б)

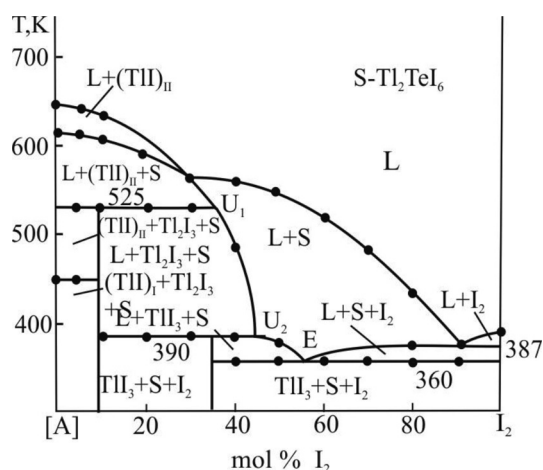


Рис. 4. Политермический разрез [A]-I₂

Ликвидус состоит из трех кривых, отвечающих (слева направо) первичной кристаллизации (TlI)_{II}, Tl₂TeI₆ и I₂. На данном разрезе четко отражаются неинвариантные переходные (U₁, U₂) и эвтектическое (E) равновесия, а также связанные с ними кривые моновариантных равновесий e₁U₁, U₁U₂, U₂E и e₂E что находится в полном соответствии с T-x-у диаграммой (рис. 2).

Заключение

Методами ДТА и РФА исследованы фазовые равновесия в системе TlI-Tl₂TeI₆-I. Построена фазовая диаграмма системы и определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. Установлено, что поверхность ликвидуса состоит из

пяти полей, отвечающих первичной кристаллизации элементарного иода, Tl₂TeI₆, Tl₂I₃, TlI₃ и высокотемпературной модификации TlI.

Список литературы

1. Бабанлы Д.М., Алиев А.Ш., Тагиев Д.Б. Физико-химическое взаимодействие иодидов теллура с селеном. // Азерб. хим. журнал, 2015. – № 2. – С. 47–52.
2. Бабанлы Д.М., Алиев З.С., Джафарли Ф.Я., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе Tl-TlCl-Te и термодинамические свойства соединения Tl₅Te₂Cl. // Ж. Неорган. химии, 2011. – т. 56, № 3. – С. 483–489.
3. Бабанлы Д.М., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе Tl-TlBr-Te и термодинамические свойства соединения Tl₅Te₂Br. // Ж. Неорган. химии, 2010. – т. 55, № 10. – С. 1715–1724.
4. Бабанлы Д.М., Наджафова А.А., Чирагов М.И., Бабанлы М.Б. Новые теллуругалогениды теллура. // Химические Проблемы, 2005. – № 2. – С. 149–151.
5. Зубака О.В., Сидей В.И., Переш Е.Ю., Барчий М.Е. и др. Области гомогенности, получение и свойства монокристаллов соединений Me₂TeI₆ (Me-Rb, Cs, Tl). // Неорган. Матер., 2002. – т. 38, № 8. – С. 1020–1024.
6. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Корнийчук О.И., Цигика В.В. и др. Фазовые равновесия в системах Tl₂S(Se, Te)-TlI и TlSe-TlCl(Br, I). // Неорган. Матер., 1993. – т. 29, № 3. – С. 410–413.
7. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под ред. Новоселовой А.В. и Лазарева В.Б. – М.: Наука, 1976. – 339 с.
8. Babanly D.M., Babanly I.M., Imamaliyeva S.Z., Gasimov V.A., Shevelkov A.V. Phase equilibria in the Tl-TlI-Te system and thermodynamic properties of the Tl₅Te_{3-x}I_x solid solutions. // J. Alloy. Compd., 2014, v. 590, p. 68–74.
9. Binary alloy phase diagrams, Ed. Massalski T.B., second edition. ASM International, Materials Park, Ohio. 2 (1990) 3589 p.
10. Sandy L., Malliakas C.D., Peters J.A., Liu Z. et al. Photoconductivity in Tl₆SI₄: A Novel Semiconductor for Hard Radiation Detection // Chem. Mater, 2013. v.25 (14), pp. 2868–2877.