

УДК 544.344.3:289/24

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Tl-Te-I В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ Tl₂TeI₆-TeI₄-I

Бабанлы Д.М., Имамалиева С.З., Гусейнова Р.Г., 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 Tl₂TeI₆-TeI₄-I методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. Построены T-x диаграммы граничных квазибинарных систем Tl₂TeI₆-TeI₄ и Tl₂TeI₆-I, один внутренний политермический разрез фазовой диаграммы и проекция поверхности ликвидуса. Показано, что все боковые системы относятся к простому эвтектическому типу, а система Tl₂TeI₆-TeI₄-I – к типу с тройной эвтектикой. На поверхности ликвидуса разграничены поля первичной кристаллизации трех фаз (TeI₄, Tl₂TeI₆ и I₂), определены типы и координаты нон- и моновариантных эвтектических равновесий.

Ключевые слова: тройная система Tl-Te-I, теллуриодид таллия, фазовая диаграмма, эвтектика, поверхность ликвидуса, политермический разрез

THE PHASE DIAGRAM OF THE SYSTEM Tl-Te-I IN THE COMPOSITIONAL RANGE OF Tl₂TeI₆-TeI₄-I

Babanly D.M., Imamaliyeva S.Z., Guseynova R.H., 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 Tl₂TeI₆-TeI₄-I composition area by methods of differential thermal and X-ray analyses. T-x diagrams of boundary quasi-binary systems, one internal polythermal section, as well as, the projection of the liquidus surface of the phase diagram were constructed. It was shown, that all boundary systems are of simple eutectic type, and the system Tl₂TeI₆-TeI₄-I is characterized by ternary eutectics. Three fields of primary crystallization (TeI₄, Tl₂TeI₆ and I₂) were outlined on the liquidus surface, types and coordinates of non- and monovariant eutectic equilibria were determined.

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

Халькогалогениды металлов и фазы на их основе относятся к числу перспективных функциональных материалов. Многие из них характеризуются уникальными сочетаниями полупроводниковых, фотоэлектрических, термоэлектрических, сегнетоэлектрических и других свойств [8,10]. По данным [9] соединения Tl₆SI₄ и Tl₆SeI₄ являются потенциальными материалами для применения в качестве детекторов ядерного и γ -излучения.

Разработка научных основ синтеза сложных фаз с заданными характеристиками базируется на данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах. По этой причине, исследование фазовых равновесий в тройных системах Tl-X-Г (X-халькоген; Г-галоген) представляет большой научный и практический интерес.

В работах [1-3] одним из авторов изучены фазовые равновесия в системах Tl-Te-Cl(Br) в которых выявлены тройные соединения Tl₃Te₂Cl(Br).

Фазовые равновесия в тройной системе Tl-Te-I изучены в ряде работ [4-6]. В [5] построена фазовая диаграмма квазибинарного разреза TlI-Tl₂Te и показано, что она

характеризуется образованием соединения Tl₅Te₂I, которое плавится с разложением по синтэктической реакции при 775K.

В [4] установлено, что на разрезе TlI-TeI₄ образуется тройное соединение состава Tl₂TeI₆. Это соединение плавится конгруэнтно при 700K и кристаллизуется в моноклинную структуру (Пр.гр. P2₁/c) с параметрами решетки $a = 7.765$; $b = 8.174$; $c = 13.756 \text{ \AA}$, $\beta = 124.2^\circ$.

В работе [6] построена фазовая диаграмма системы Tl-Te-I в области составов Tl-TlI-Te, определены термодинамические функции соединения Tl₅Te₂I и твердых растворов на его основе. Показано, что это соединение кристаллизуется в тетрагональной решетке типа Tl₅Te₃, (Пр.гр. I4/mcm) с параметрами решетки $a = 9.026$; $c = 13.324 \text{ \AA}$.

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 Tl₂TeI₆-TeI₄-I (A).

Материалы и методы исследования

Элементы высокой степени чистоты (Tl, 99,999 мас. % Alfa Aesar; Te, 99,999 мас. % Alfa Aesar; сублимированный иод, 99,9 мас. %, PA-ACS) были использованы в качестве исходных компонентов синтеза.

Соединения TeI_4 и Tl_2TeI_6 были синтезированы сплавлением соответствующих количеств элементарных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах в двухзонной наклонной печи. Температура нижней «горячей» зоны составляла $\sim 600\text{K}$ (TeI_4) и $\sim 750\text{K}$ (Tl_2TeI_6), а верхней «холодной» $\sim 380\text{K}$. Методами ДТА и РФА подтверждена индивидуальность синтезированных соединений.

Результаты ДТА синтезированного Tl_2TeI_6 показали, что оно плавится при 645K , что значительно ниже, чем данные [4] (700K). Однако рентгенограмма (рис. 1) и рассчитанные из него параметры кристаллической решетки Tl_2TeI_6 хорошо согласуются с приведенными в [4].

Сплавы готовили сплавлением предварительно синтезированных соединений и элементарного иода в нужных соотношениях в вакуумированных кварце-

вых ампулах с последующим ступенчатым отжигом при 500K (100 ч.), 360K (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

Нами установлено, что боковые составляющие Tl_2TeI_6 - TeI_4 и Tl_2TeI_6 -I системы (A) квазибинарны и относятся к эвтектическому типу (рис. 2, а, б). Эвтектические точки e_1 и e_2 имеют координаты ~ 25 мол% Tl_2TeI_6 , 535K и ~ 3 мол% Tl_2TeI_6 , 387K , соответственно.

При построении поверхности ликвидуса системы A помимо собственных экспериментальных данных была использована фазовая диаграмма бинарной системы Te-I [7].

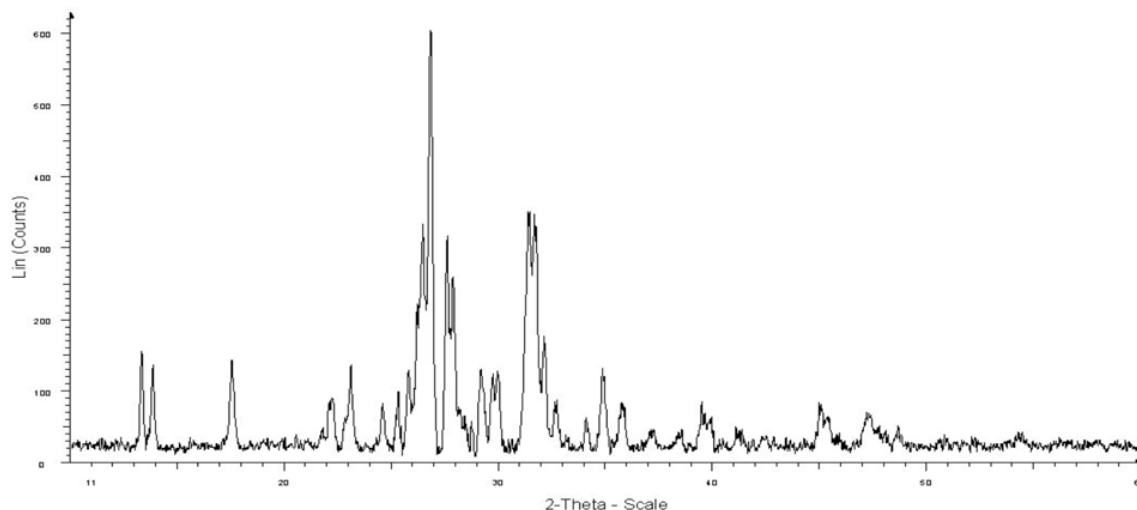


Рис. 1. Порошковая рентгendifрактограмма соединения Tl_2TeI_6

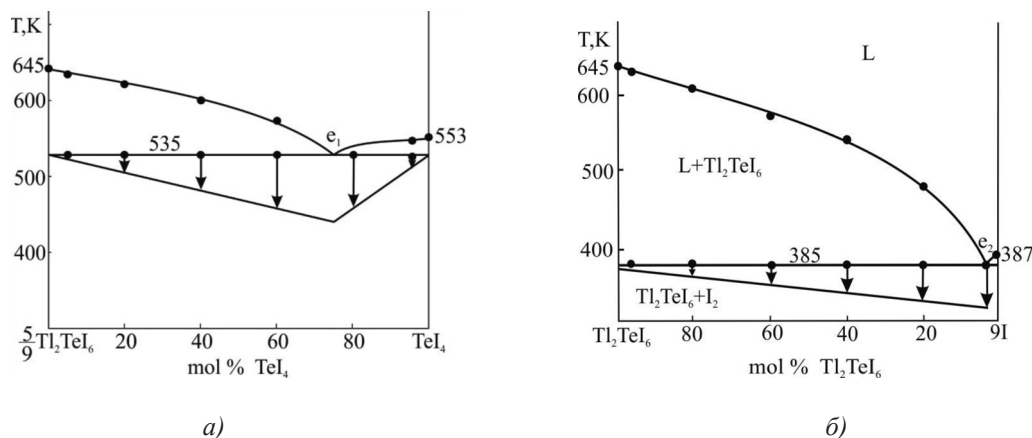
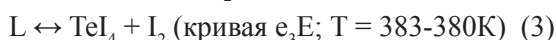
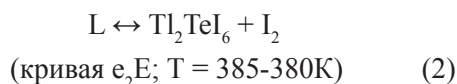
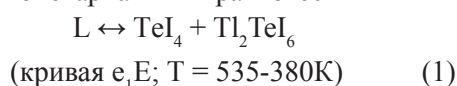


Рис. 2. Фазовые диаграммы системы Tl_2TeI_6 - TeI_4 (а) и Tl_2TeI_6 -I (б) тройной системы (A)

Поверхность ликвидуса системы А (рис. 3). Система (А) является самостоятельным элементарным треугольником и образует фазовую диаграмму с тройной эвтектикой. Ликвидус состоит из трех полей, отвечающих первичной кристаллизации TeI_4 , Ti_2TeI_6 и элементарного иода. Эти поверхности разграничены эвтектическими кривыми, исходящими от боковых систем, которые отвечают моновариантным равновесиям



Эвтектические кривые сходятся в точке тройной эвтектики E (380K), которая соответствует неинвариантному равновесию

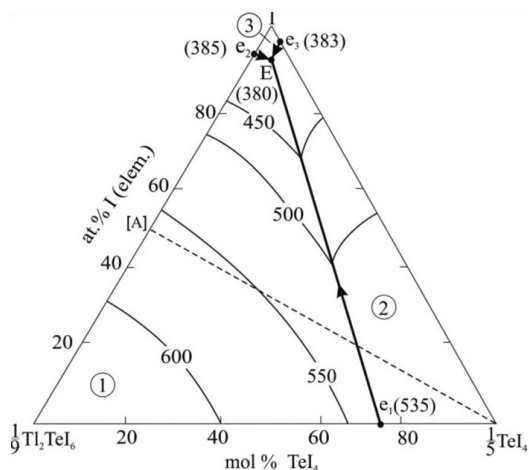


Рис. 3. Поверхность ликвидуса системы А. Поля первичной кристаллизации: 1 – Ti_2TeI_6 , 2 – TeI_4 , 3 – I_2 . Пунктиры – изученный политермический разрез

Политермический разрез $0.2\text{TeI}_4\text{-[A]}$ (рис. 4). Здесь в качестве одного из «компонентов» взята двухфазная смесь $\text{I}_2 + \text{Ti}_2\text{TeI}_6$ состава [А] (см. рис. 3). Ликвидус состоит из двух кривых, отвечающих первичной кристаллизации TeI_4 и Ti_2TeI_6 . Ниже ликвидуса в области составов $\sim 5\text{-}100$ мол% 0.2TeI_4 происходит совместная кристаллизация двухфазной смеси $\text{TeI}_4 + \text{Ti}_2\text{TeI}_6$, а в области $0\text{-}5$ мол% 0.2TeI_4 $\text{Ti}_2\text{TeI}_6 + \text{I}_2$ по моновариантным эвтектическим схемам (1) и (2). В результате этого на Т-х диаграмме формируются трехфазные области $L + \text{TeI}_4 + \text{Ti}_2\text{TeI}_6$ и $L + \text{Ti}_2\text{TeI}_6 + \text{I}_2$. Кристаллизация завершается при 380K по неинвариантной эвтектической схеме (4) и си-

стема переходит в трехфазное состояние $\text{Ti}_2\text{TeI}_6 + \text{TeI}_4 + \text{I}_2$.

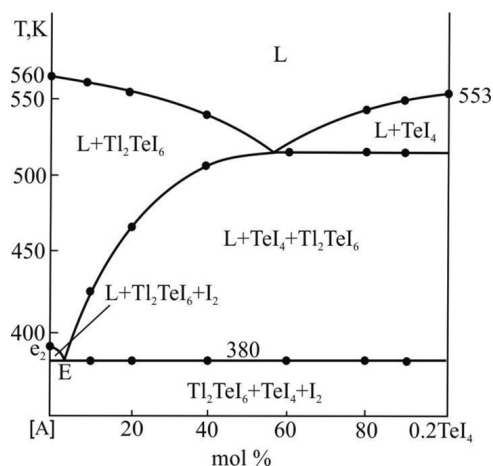


Рис. 4. Политермический разрез $[A]\text{-TeI}_4$

Заключение

Методами ДТА и РФА исследованы фазовые равновесия в системе $\text{Ti}_2\text{TeI}_6\text{-TeI}_4\text{-I}_2$. Построена ее полная Т-х-у диаграмма, относящаяся к типу с тройной эвтектикой. Определены типы и координаты не- и моновариантных равновесий. Установлено, что поверхность ликвидуса состоит из трех полей, отвечающих первичной кристаллизации Ti_2TeI_6 , TeI_4 и элементарного иода.

Список литературы

1. Бабанлы Д.М., Алиев З.С., Джафарли Ф.Я., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе Ti-TiCl-Te и термодинамические свойства соединения $\text{Ti}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ // Журн. Неорган. химии. 2011, т. 56, № 3, С. 483–489.
2. Бабанлы Д.М., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе Ti-TiBr-Te и термодинамические свойства соединения $\text{Ti}_5\text{Te}_2\text{Br}$ // Журн. Неорган. химии. 2010, т. 55, № 10, С. 1715–1724.
3. Бабанлы Д.М., Наджафова А.А., Чирагов М.И., Бабанлы М.Б. Новые теллуругалогениды таллия // Хим. Проблемы. 2005, № 2, С. 149–151.
4. Зубака О.В., Сидей В.И., Переш Е.Ю., Барчий М.Е. и др. Области гомогенности, получение и свойства монокристаллов соединений Me_2TeI_6 (Me-Rb, Cs, Tl) // Неорган. Матер., 2002, т. 38, № 8, С. 1020–1024.
5. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Корнийчук О.И., Цигика В.В. и др. Фазовые равновесия в системах $\text{Ti}_2\text{S}(\text{Se, Te})\text{-TiI}$ и $\text{TiSe-TiCl}(\text{Br, I})$ // Неорган. Матер., 1993, т. 29, № 3, С. 410–413.
6. Babanly D.M., Babanly I.M., Imamaliev S.Z., Gasimov V.A., Shevelkov A.V. Phase equilibria in the Ti-TiI-Te system and thermodynamic properties of the $\text{Ti}_5\text{Te}_3\text{-xI}_x$ solid solutions. // J. Alloy. Compd., 2014, v. 590, p. 68–74.
7. Binary alloy phase diagrams, Ed. Massalski T.B., second edition. ASM International, Materials Park, Ohio. 2 (1990) 3589 p.
8. Gerzanich E.I., Lyakhovitskaya V.A., Fridkin V.M., Popovkin B.A. SbSI and other ferroelectric AVBVCV materials. Kaldis, E. (Eds.). In Current Topics in Materials Science, 1982, p. 55–190.
9. Johnsen S., Liu Z.F., Peters J.A., Song J. H., Nguyen S., Malliakas C.D., Jin H., Freeman A.J., Wessels B.W. and Kanatzidis M.G. Thallium Chalcogenides for X-ray and γ -ray Detection // J. Am. Chem. Soc. 2011, v.133, p. 10030–10033.
10. Landolt G., Ereemeev S.V., Koroteev Y.M., Slomski B., Muff S., Neupert T., Kobayashi M., Strocov V.N., Schmitt T., Aliev Z.S., Babanly M.B., Amiraslanov I.R., Chulkov E.V., Osterwalder J., and Dil J.H. Disentanglement of surface and bulk Rashba spin splittings in non-centrosymmetric BiTeI // Physical Review Letters, 2012, v.109, pp.116403–5.