

УДК 544.344.3:546.289'24

Т-Х ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $Tl_2Te-Tl_9TmTe_6$

Имамалиева С.З.

Институт Катализа и Неорганической Химии им. М. Нагиева НАНА, Баку, e-mail: _samira@mail.ru

Методами дифференциально-термического, рентгенфазового анализов и измерением микротвердости изучена система $Tl_2Te-Tl_9TmTe_6$. Уточнены температура плавления и параметры кристаллической решетки соединения Tl_9TmTe_6 . Построена Т-х диаграмма указанной системы, а также графики зависимостей параметров кристаллической решетки и микротвердости от состава. Установлено, что система частично квазибинарна и характеризуется образованием широкой области твердых растворов на основе Tl_9TmTe_6 со структурой Tl_5Te_3 , представляющих интерес как потенциальные термоэлектрические и магнитные материалы.

Ключевые слова: теллуриды таллия-тулия, фазовые равновесия, твердые растворы, кристаллическая структура

T-X DIAGRAM OF $Tl_2Te-Tl_9TmTe_6$ SYSTEM

Imamaliyeva S.Z.

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev of NASA, Baku, e-mail: _samira@mail.ru

The phase equilibria in the $Tl_2Te-Tl_9TmTe_6$ system were investigated by using differential-thermal, X-ray diffraction analyses and microhardness measurements. The phase diagram of this system as well as concentration dependence of the unit cell parameters and microhardness were constructed. It was shown, that system is characterized by formation of wide fields of solid solutions based on Tl_9TmTe_6 with Tl_5Te_3 -type structure. These solid solutions are of interest as potential thermoelectric and magnetic materials.

Keywords: thallium-thullium tellurides, phase equilibria, solid solutions, crystal structure

Халькогениды тяжелых металлов относятся к перспективным функциональным материалам, обладающим термоэлектрическими, оптическими и др. свойствами. Легирование их атомами РЗЭ может привести к улучшению свойств и придать им дополнительную функциональность, в частности, магнитные свойства [6, 7].

Теллуриды таллия-РЗЭ типа Tl_9LnTe_6 ($Ln-Ce, Nd, Sm, Gd, Tm$) впервые обнаружены в [2, 4, 5]. В этих работах показано, что указанные соединения плавятся инконгруэнтно по перитектической реакции и являются структурными аналогами Tl_5Te_3 , кристаллизующегося в тетрагональной решетке (Пр.гр. I4/mcm).

Авторы [9] подтвердили данные [2, 4, 5] и исследовали кристаллические структуры и термоэлектрические свойства ряда соединений указанного типа.

Исследование фазовых равновесий в системах $Tl_5Te_3-Tl_9NdTe_6$, Tl_9SbTe_6 , $Tl_5Te_3-Tl_9NdTe_6$, Tl_9BiTe_6 и $Tl_2Te-Tl_9NdTe_6$, Tl_9BiTe_6 показало, что первые две системы характеризуются образованием непрерывных, а третья – широкой области твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 [3, 8].

В данной работе приведены результаты комплексного исследования фазовых равновесий в системе $Tl_2Te-Tl_9TmTe_6$.

Соединение Tl_2Te плавится конгруэнтно при 698K [1] и кристаллизуется в моноклинной структуре (Пр. гр.

$C2/c$; $a = 15.662$; $b = 8.987$; $c = 31.196\text{Å}$, $\beta = 100.760$, $z = 44$) [10].

Tl_9TmTe_6 плавится инконгруэнтно при 810 K [5] и кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами: $a = 8.887\text{Å}$; $c = 13.011\text{Å}$, $z = 2$.

Материалы и методы исследования

Исходные соединения получали сплавлением элементарных компонентов (теллур марки ТВ-3, таллий ТЛ-000, тулий –ТуМ-0) в вакуумированных (~10⁻²Па) кварцевых ампулах при температурах несколько (30-50°) превышающих их точки плавления.

Синтезированные соединения идентифицировали методами ДТА и РФА.

ДТА и РФА литого негомогенизированного сплава Tl_9TmTe_6 показали его неоднородность. На термограмме (рис. 1, а) присутствовало несколько термических эффекта, а рентгенограмма помимо линий отражения этого соединения содержала также дифракционные линии теллуридов таллия и тулия, что указывало на незавершенность синтеза. Для ускорения достижения состояния, максимально близкого к равновесному, неотожженный сплав был перетерт в порошок в агатовой ступке, тщательно перемешен, запрессован в таблетку и отожжен при температуре 720K в течение 500 ч. Повторное проведение ДТА и РФА показало однофазность соединения (рис. 1, б).

Сплавы системы $Tl_2Te-Tl_9TmTe_6$ готовили сплавлением предварительно синтезированных исходных теллуридов в условиях вакуума при 1000 K с последующим медленным охлаждением в режиме выключенной печи. Для предотвращения взаимодействия тулия с кварцем, синтез соединения Tl_9TmTe_6 и сплавов исследуемой системы проводили в графитизированных ампулах. Учитывая данные работ [2-5, 8] для

ускорения достижения равновесного состояния после синтеза образцы тоже были перетерты в порошок, тщательно перемешаны, запрессованы в таблетки и отожжены при температуре 700К в течение 500 ч. При этом практически не наблюдались потери веса таблеток. Для некоторых составов синтезировали по три образца для исследования различными методами.

Исследования проводили методами ДТА, РФА и измерением микротвердости.

Температуры термических эффектов снимали в интервале температур от комнатной до ~1400 со скоростью нагревания 10 К·мин⁻¹ на дифференциальном сканирующем калориметре (NETZSCH 404 F1 Pegasus system). Температуры термических эффектов, в основном, были определены на основании данных кривых нагревания, однако в некоторых случаях для определения температуры начала кристаллизации – на основании кривых охлаждения. Точность измерения температуры была ± 2 К.

РФА был проведен в интервале углов 10-70° на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с CuK_α-излучением.

Измерение микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой 20 г.

Результаты исследования и их обсуждение

По результатам ДТА и РФА нами получены новые уточненные значения температуры

плавления и параметров кристаллической решетки соединения Tl₉TmTe₆. Согласно данным ДТА, это соединение плавится при 745 К и полностью переходит в жидкое состояние при 1123К. Расшифровка данных РФА показала, что соединение кристаллизуется в тетрагональной решетке типа Tl₅Te₃ с параметрами $a = 8.910 \text{ \AA}$; $c = 12.741 \text{ \AA}$, $z = 2$, что несколько отличается от данных [5].

Система Tl₂Te-Tl₉TmTe₆ (таблица, рис. 2) являющаяся фрагментом разреза Tl₂Te-Tm₂Te₃, в целом неквазибинарна из-за инконгруэнтного характера плавления Tl₉TmTe₆, но стабильна ниже перитектической горизонтали при 745К. Т-х диаграмма этой системы характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе исходных соединений. Ликвидус состоит из трех кривых, отвечающих первичной кристаллизации α- и δ- фаз на основе Tl₂Te и Tl₉TmTe₆, соответственно, а также неизвестной тугоплавкой фазы X (предположительно TlTmTe₂). Горизонталы при 706 и 745 К отвечают перитектическим равновесиям $L + \delta \leftrightarrow \alpha$ (p₂) и $L + X \leftrightarrow \delta$ (p₁). Точки перитектики p₁ и p₂ имеют составы 76 и 9 мол% Tl₉TmTe₆.

Некоторые свойства исходных соединений и сплавов системы $\frac{16}{3}$ Tl₂Te-Tl₉TmTe₆

Состав, мол%	Термические эффекты, К	Параметры кристаллической решетки, Å	Микротвердость H _μ , МПа
Tl ₂ Te	698	моноклинная, C2/c; $a = 15.662$; $b = 8.987$; $c = 31.196$ Å, $\beta = 100.760$, $z = 44$	1400
Tl _{9,95} Tm _{0,05} Te _{5,05}	702	-	1420
Tl _{9,9} Tm _{0,1} Te _{5,1}	706	-	1460
Tl _{9,8} Tm _{0,2} Te _{5,2}	706-719	-	1350; 1480
Tl _{9,7} Tm _{0,3} Te _{5,3}	706-728	-	1350; 1480
Tl _{9,6} Tm _{0,4} Te _{5,4}	720-732	Тетрагональная, I4/mcm, $a = 8.922$, $c = 12.651$, $z = 2$	1350
Tl _{9,4} Tm _{0,6} Te _{5,6}	731-740	$a = 8.918$, $c = 12.680$, $z = 2$	1340
Tl _{9,2} Tm _{0,8} Te _{5,8}	739-745	$a = 8.914$, $c = 12.709$, $z = 2$	1320
Tl _{9,1} Tm _{0,9} Te _{5,9}	745	-	-
Tl ₉ TmTe ₆	745; 1123	$a = 8.910$, $c = 12.741$, $z = 2$	1210

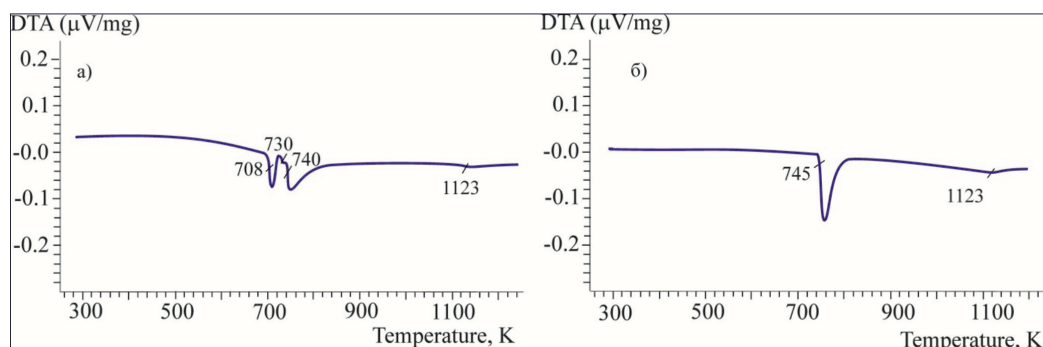


Рис. 1. Термограммы нагревания сплава Tl₉TmTe₆: а) литый негомогенизированный сплав; б) отжиг таблетки при 720К в течение 1000 ч

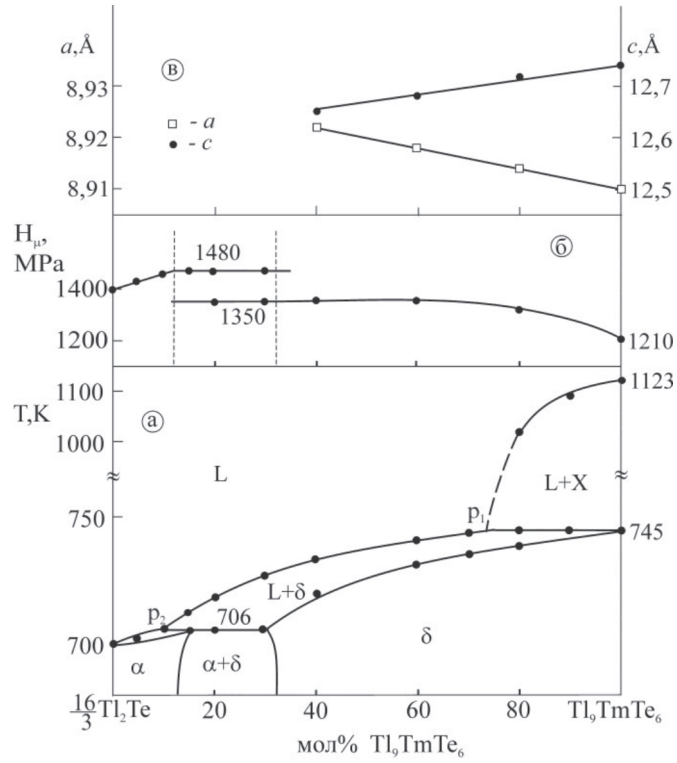


Рис. 2. Фазовая диаграмма (а), зависимости параметров кристаллической решетки (б) и микротвердости (в) от состава системы $Tl_2Te-Tl_9TmTe_6$

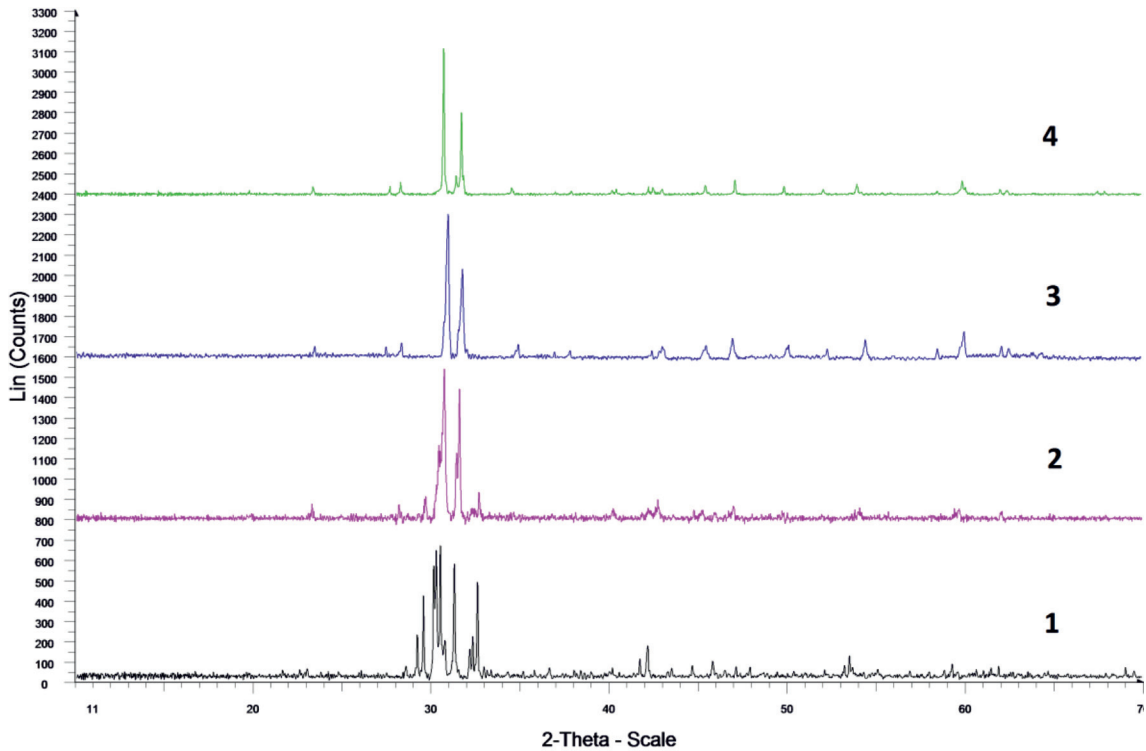


Рис. 3. Порошковые рентгенограммы сплавов системы $\frac{16}{3} Tl_2Te-Tl_9TmTe_6$: 1 – Tl_2Te ; 2 – 30% Tl_9TmTe_6 ; 3 – 40% Tl_9TmTe_6 ; 4 – Tl_9TmTe_6

Области гомогенности α - и δ -фаз максимальны при температуре перитектики и составляют 15 и 70 мол%, соответственно. С уменьшением температуры эти области несколько сужаются и при комнатной температуре составляют ~ 12 мол% и ~ 67 мол%, соответственно.

Диаграмма зависимости микротвердости от состава находится в соответствии с фазовой диаграммой. Значения микротвердости несколько повышаются в пределах областей гомогенности α - и δ -фаз, а в двухфазной области $\alpha + \delta$ остаются постоянными, что связано с постоянством состава сосуществующих фаз в ней.

Данные РФА подтверждают образование широких областей α (< 12 мол% Tl_9TmTe_6) и δ (> 35 мол% Tl_9TmTe_6) твердых растворов на основе соединений Tl_2Te и Tl_9TmTe_6 . Как видно из рис. 3 сплав состава 35 мол% Tl_9TmTe_6 (3) имеет дифракционную картину, идентичную Tl_9TmTe_6 , т.е. однофазный и находится в пределах области гомогенности δ -фазы со структурой Tl_3Te_3 . Дифрактограмма сплава состава 30 мол% Tl_9TbTe_6 (2) наряду с δ -фазой содержит слабые рефлексы α -фазы, т.е. находится в двухфазной области $\alpha + \delta$.

Заключение

Фазовая диаграмма системы Tl_2Te - Tl_9TmTe_6 частично (ниже 745K) квазибинарна, характеризуется наличием двух перитектических равновесий и образованием ограниченных твердых растворов на основе исходных соединений. При комнатной температуре области гомогенности соединений Tl_2Te и Tl_9TmTe_6 достигают 12 и 67 мол%, соответственно.

Работа выполнена при поддержке Фонда Науки при Государственной Не-

фтяной Компании Азербайджанской Республики (Грант по проекту «Получение и исследование новых функциональных материалов на основе многокомпонентных халькогенидов металлов для альтернативных источников энергии и электронной техники», 2014).

Список литературы

1. Асадов М.М., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системе $Tl-Te$ // Изв.АН СССР, Неорган.материалы. 1977. Т.13. № 8. С. 1407-1410.
2. Бабанлы М.Б., Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Садыгов Ф.М. Соединения Tl_9LnTe_6 ($Ln=Ce, Sm, Gd$) – новые структурные аналоги Tl_3Te_3 . //Азерб.Хим.Журнал, 2009, № 1, С. 122-125.
3. Имамалиева С.З., Гусейнов Ф.Н., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе $Tl_3Te_3-Tl_9NdTe_6-Tl_9SbTe_6$ и некоторые свойства твердых растворов. // Вестник БГУ, серия естественных наук, 2009, № 2, С. 5-9.
4. Имамалиева С.З., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б. Новые теллуриды таллия-неодима // Неорг.материалы, 2008, т. 44, № 9, С. 1054-1057.
5. Имамалиева С.З., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б. Физико-химическое взаимодействие теллуридов таллия и $Tm(Yb)$. // Вестник БГУ, сер.естеств. наук, 2009, № 2, С. 5-10.
6. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008, т. 77, № 1, С. 3-21.
7. Alemi A., Klein A., Meyer G., Dolatyari M. and Babalou A. Synthesis of New $Ln_xBi_{2-x}Se_3$ ($Ln: Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}$) Nanomaterials and Investigation of Their Optical Properties // Z. Anorg. Chem. 2011, v. 637, pp. 87–93.
8. Babanly M B, Tedenac J.-C, Imamalieva S Z, Guseynov F N, Dashdieva G B. Phase equilibria study in systems $Tl-Pb(Nd)-Bi-Te$ new phases of variable composition on the base of Tl_9BiTe_6 . // J. Alloys Compd., 2010, v. 491, pp. 230-236.
9. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C.R., Schlender P., Kleinke H. Thermoelectric properties of $Tl_{10x}Ln_xTe_6$, with $Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ and Er , and $0.25 < x < 1.32$ // J. Alloys Compd., 2013, v. 549, pp. 126–134.
10. Cerny R., Joubert J., Filinchuk Y., Feutelais Y. Tl_3Te and its relationship with Tl_3Te_3 . // Acta Crystallogr. C. 2002, v. 58, № 5, p. 163-165.