

УДК 544.344.3:546.289

T-X ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $Tl_9TmTe_6-Tl_9BiTe_6$ **Имамалиева С.З.***Институт Катализа и Неорганической Химии им. М. Нагиева НАНА, e-mail: _samira@mail.ru*

Методами дифференциально-термического, рентгенфазового анализов и измерением микротвердости изучена система $Tl_9TmTe_6-Tl_9BiTe_6$. Построена фазовая диаграмма, а также графики зависимостей параметров кристаллической решетки и микротвердости от состава. Установлено, что система частично квазибинарна из-за перитектического характера плавления соединения Tl_9TmTe_6 , но стабильна ниже солидуса. На основе исходных соединений образуются непрерывные твердые растворы замещения со структурой Tl_5Te_3 .

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

T-X DIAGRAM OF THE $Tl_9TmTe_6-Tl_9BiTe_6$ SYSTEM**Imamaliyeva S.Z.***Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev, ANAS, e-mail: _samira@mail.ru*

The phase equilibria in the $Tl_9TmTe_6-Tl_9BiTe_6$ 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 the system is partly quasi-binary due to the peritectic melting of the Tl_9TmTe_6 compound and stable below solidus. Pointed system is characterized by formation of continuous areas of solid solutions with Tl_5Te_3 -type structure.

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

Халькогениды тяжелых p-элементов привлекают внимание исследователей как функциональные материалы, обладающие оптическими, электрическими, магнитными и т.д. свойствами. Некоторые теллуриды РЗЭ широко используются при разработке нанотехнологических устройств, таких как микробатареи, многослойные высокоэффективные солнечные элементы [8]. Кроме того, недавние ab-initio расчеты [12] показали, что $LaBiTe_3$ является топологическим изолятором.

Впервые теллуриды таллия-РЗЭ было представлены в работах [1, 3, 4], согласно которым соединения типа Tl_9LnTe_6 (Ln-Ce, Nd, Sm, Gd, Tm) являются тройными структурными аналогами Tl_5Te_3 (Пр.гр. I4/mcm). Были определен характер их плавления и рассчитаны параметры кристаллических решеток.

Результаты работ [1, 3, 4] были подтверждены авторами [6], которые также показали, что эти соединения обладают магнитными и термоэлектрическими свойствами.

Вышеуказанные соединения дополняют класс тройных структурных аналогов Tl_5Te_3 , которые, как и Tl_5Te_3 , обладают термоэлектрическими свойствами. Среди них Tl_9BiTe_6 обладает рекордно высокими термоэлектрическими показателями [11].

Ранее нами были исследованы фазовые равновесия в системах $Tl_5Te_3-Tl_9NdTe_6-Tl_9BiTe_6$, $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6-Tl_9BiTe_6$,

$Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$ и $Tl_2Te-Tl_9NdTe_6-Tl_9BiTe_6$. Установлено, что первые три системы характеризуются образованием непрерывных, а последняя – широких областей твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 [5, 9, 10].

В данной работе для получения твердых растворов на основе термоэлектрика Tl_9BiTe_6 нами исследованы фазовые равновесия в системе $Tl_9TmTe_6-Tl_9BiTe_6$. Предполагалось, что введение в кристаллическую решетку атомов лантаноидов, более легких, чем таллий и висмут, приведет к увеличению флуктуации массы между атомами таллия и лантаноида, что в свою очередь понизит теплопроводность. С другой стороны, известно, что f-элементы вследствие наличия неспаренных электронов обладают магнитными свойствами и введение в кристаллическую решетку Tl_9BiTe_6 атомов Ln позволит получить твердые растворы с магнитными свойствами.

Как было показано в [2], Tl_9TmTe_6 плавится incongruently при 745 K и кристаллизуется в тетрагональной структуре с параметрами: $a = 8.910 \text{ \AA}$; $c = 12.741 \text{ \AA}$, $z = 2$.

Соединение Tl_9BiTe_6 плавится congruently при 830K и кристаллизуется в тетрагональной структуре ($a = 8.855$, $c = 13.048 \text{ \AA}$, $z = 2$) [7].

Материалы и методы исследования*Материалы и синтез*

Исходные соединения были синтезированы сплавлением элементарных компонентов высокой степени

чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах при температурах несколько ($30-50^\circ$) превышающих их точки плавления. Учитывая инконгруэнтный характер плавления Tl_9TmTe_6 [2, 4], промежуточный сплав после сплавления был перетерт в порошок в агатовой ступке, тщательно перемешан, запрессован в таблетку и подвергнут термическому отжигу при 700 К в течение 1000 ч. Все синтезированные соединения идентифицировали методами ДТА и РФА. Для предотвращения взаимодействия кварца с тулием, синтез проводили в графитизированных ампулах.

Сплавы исследуемой системы готовили сплавлением предварительно синтезированных и идентифи-

цированных исходных теллуридов в условиях вакуума при 900 К. Масса образца составляла 1 г.

Методы исследования

Исследования проводили методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system), РФА (Bruker D8 ADVANCE) и измерением микротвердости (микротвердомер ПМТ-3, нагрузка 20 г).

Температуры термических эффектов снимали в интервале температур от комнатной до ~ 1400 К со скоростью нагревания $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ на дифференциальном сканирующем дифрактометре (NETZSCH 404 F1 Pegasus system). Точность измерения температуры находилась в пределах ± 2 К.

Некоторые свойства исходных соединений и твердых растворов в системе $Tl_9TmTe_6-Tl_9BiTe_6$

Фаза	Температура плавления, К	Параметры тетрагональной решетки, Å		Микротвердость, МПа
		a	c	
Tl_9TmTe_6	745; 1123	8.910	12.741	1210
$Tl_9Bi_{0.1}Tm_{0.9}Te_6$				
$Tl_9Bi_{0.2}Tm_{0.8}Te_6$	755-788; 1100	8.898	12.802	1290
$Tl_9Bi_{0.4}Tm_{0.6}Te_6$	770-800	8.887	12.864	1260
$Tl_9Bi_{0.6}Tm_{0.4}Te_6$	777-810	8.876	12.926	1200
$Tl_9Bi_{0.8}Tm_{0.2}Te_6$	800-820	8.865	12.987	1120
Tl_9BiTe_6	830	8,854	13,048	980

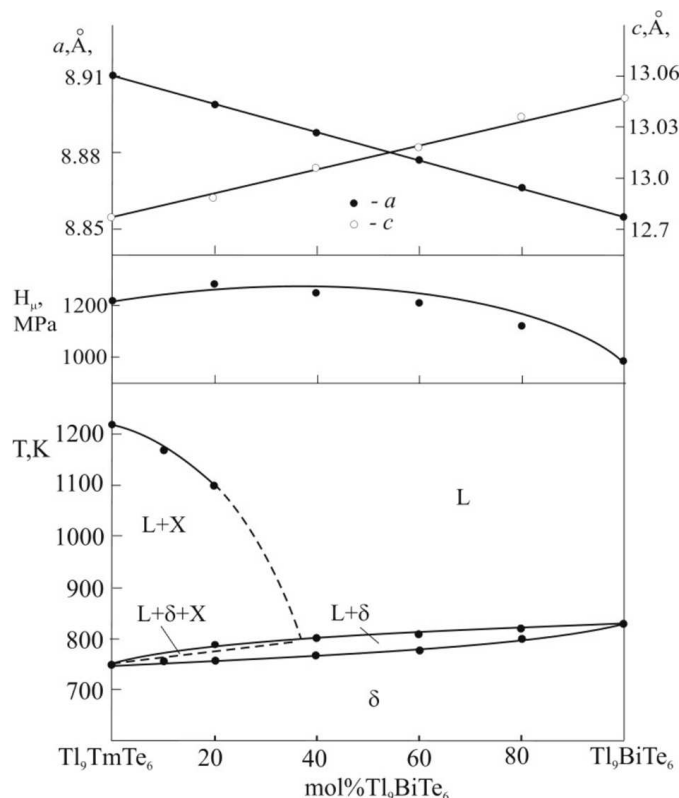


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $Tl_9TmTe_6-Tl_9BiTe_6$

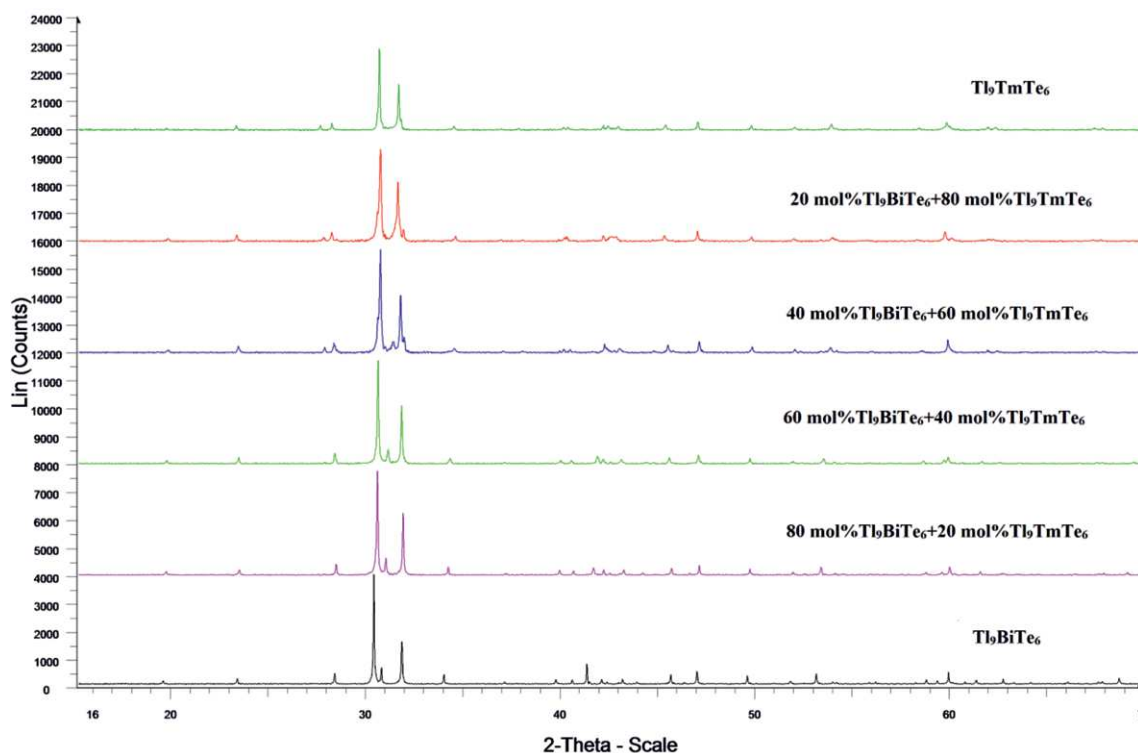


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы сплавов системы $Tl_9TmTe_6-Tl_9BiTe_6$

Рентгенфазовый анализ был проведен при комнатной температуре в интервале углов $10-70^\circ$ 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

Результаты ДТА показали, что синтезированный Tl_9BiTe_6 плавится конгруэнтно при 830 К. На термограмме Tl_9TmTe_6 присутствовали два термических пика при 745 и 1123 К, соответствующих перитектическому разложению этого соединения и переходу в жидкое состояние.

Дифракционные картины соединений Tl_9BiTe_6 и Tl_9TmTe_6 были идентичны Tl_5Te_3 . Методом наименьших квадратов были определены их параметры, равные $a = 8.854$, $c = 13.047$ Å, $z = 2$ (Tl_9BiTe_6) и $a = 8.910$ Å, $c = 12.741$ Å, $z = 2$ (Tl_9TmTe_6). Эти данные практически совпадают с литературными [2, 7].

На основании полученных экспериментальных данных построена фазовая диаграмма системы $Tl_9TmTe_6-Tl_9BiTe_6$ (таблица, рис. 1). Как видно, система характеризуется образованием непрерывных твердых растворов (δ). Однако система в целом неквазибинарна из-за инконгруэнтного характера плавления Tl_9TmTe_6 , что приводит

к первичной кристаллизации из расплава другой тугоплавкой фазы X (предположительно $TlTmTe_2$) в значительной области составов (0–45 мол % Tl_9BiTe_6) и образованию на диаграммах состояния фазовых областей $L + X$ и $L + X + \delta$. Из-за узкого интервала температур область $L + X + \delta$ экспериментально не зафиксирована и разграничена пунктиром.

H_μ -х диаграмма выражается кривой с пологим максимумом, что характерно для систем с неограниченными твердыми растворами (рис. 1, б).

Образование непрерывных твердых растворов подтверждено результатами РФА. Как видно из рис. 2, все сплавы этой системы имеют идентичную Tl_5Te_3 дифракционную картину с некоторым смещением линий отражения между исходными соединениями. Концентрационные зависимости параметров кристаллической решетки подчиняются правилу Vegarda в пределах экспериментальной ошибки.

Заключение

Комплексом методов физико-химического анализа изучена система $Tl_9TmTe_6-Tl_9BiTe_6$ и построена ее фазовая диаграмма. Установлено, что система $Tl_9TmTe_6-Tl_9BiTe_6$ частично (ниже 745К) квазибинарна и ха-

рактируется образованием неограниченных твердых растворов на основе исходных соединений.

Работа выполнена при поддержке Фонда Науки при Государственной Нефтяной 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. Бабанлы М.Б., Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Садыгов Ф.М. Соединения Tl_9LnTe_6 (Ln-Ce, Sm, Gd) – новые структурные аналоги Tl_9Te_3 . // Азерб. Хим. Журнал. – 2009. – № 1. – С. 122–125.
2. Имамалиева С.З. Т-х диаграмма системы Tl_2Te - Tl_9TmTe_6 // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 6, ч. 3. – С. 451–454.
3. Имамалиева С.З., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б. Новые теллуриды таллия- неодима // Неорг. материалы. – 2008. – т. 44, № 9. – С. 1054–1057.
4. 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.
5. Babanly M.B., Tedenac J.-C., Imamaliev 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. – P. 230–236.
6. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C.R., Dube P.A., Greedan J.E., Kleinke H. Magnetic properties of Tl_9LnTe_6 , Ln = Ce, Pr, Tb and Sm. // J. Alloys. Compd. – 2014. – v. 589. – P. 389–392.
7. Doert T., Böttcher P. Crystal structure of bismuth nonathallium hexatelluride, $BiTl_9Te_6$. // Z. Kristallogr. – 1988. – v. 24. – P. 1479–1484.
8. Jha A.R., Rare Earth Materials: Properties and Applications, CRC Press, United States, 2014.
9. Imamaliyeva S.Z., Gasanly T.M., Amiraslanov I.R., Babanly M.B. New phase of variable composition in the Tl_9GdTe_6 - Tl_9BiTe_6 system // Australian Journal of Basic and Applied Sciences. – 2015. – v. 9(23). – P. 541–546.
10. Imamaliev S.Z., Gasanly T.M., Amiraslanov I.R., Babanly M.B. Phase relations in the Tl_9TbTe_6 - Tl_9BiTe_6 system and some properties of solid solutions // American Chemical Journal. – 2016. – v. 10(3). – P. 1–6.
11. Wolfing B., Kloc C., Teubner J., Bucher E. High performance thermoelectric Tl_9BiTe_6 with an extremely low thermal conductivity. // Phys. Rev. Lett. – 2001. – v. 86. – P. 4350–4353.
12. Yan B., Zhang H.-J., Liu C.-X., Qi X.-L., Frauenheim T. and Zhang S.-C. Theoretical prediction of topological insulator in ternary rare earth chalcogenides. // Phys. Rev.B. – 2010. – v. 82. – P. 161108(R)-7.