

УДК 541.123.6:546.24

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДСИСТЕМЫ TL-TL₂TE-TL₉BiTe₆-Bi

Джафаров Я.И., Имамалиева С.З., Бабанлы М.Б.

Бакинский Государственный Университет, Баку, e-mail: babanly_mb@rambler.ru

Методами ДТА, РФА, измерением микротвердости и ЭДС концентрационных элементов исследованы фазовые равновесия в системе Tl-Bi-Te в области составов Tl-Tl₂Te-Tl₉BiTe₆-Bi. Построены политермические сечения Tl₉BiTe₆-Bi(Tl₂Bi₃) и Tl-[TlBiTe_{0.667}], изотермическое сечение при 300K фазовой диаграммы и проекция поверхности ликвидуса подсистемы Tl-Tl₂Te-Tl₉BiTe₆-Bi. Установлены типы и координаты невариантных равновесий. Показано наличие широкой области расслаивания.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, теллуриды таллия-висмута, твердые растворы, политермические сечения, поверхность ликвидуса.

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF TL-TL₂TE-TL₉BITE₆-BI SUBSYSTEM

Jafarov Ya.I., Imamaliyeva S.Z., Babanly M.B.

Baku State University, Baku, e-mail: babanly_mb@rambler.ru

The phase equilibria in the Tl-Bi-Te system have been investigated in Tl-Tl₂Te-Tl₉BiTe₆-Bi concentration range mainly by the X-ray powder diffraction and differential thermal analyses, with the aid of microhardness and EMF measurements applied to equilibrated alloys. Based on the experimental results, the phase diagrams of the polythermal section and isothermal section at 300 K as well as the projection of the liquids surface of Tl-Tl₂Te-Tl₉BiTe₆-Bi subsystem have been constructed. The types and coordinates of non- and monovariant equilibria were determined in the system. The wide field of immiscibility is shown.

Keywords: phase diagram, thallium-bismuth tellurides, solid solutions, vertical sections, liquidus surface.

Хальковисмутиды таллия относятся к числу перспективных функциональных материалов, представляющих большой интерес как термоэлектрики и топологические изоляторы [4,8,9].

Тройная система Tl-Bi-Te в области составов Tl-Tl₂Te-Tl₉BiTe₆-Bi изучена в [3, 10] по разрезу Tl-Bi₂Te₃. В [3] приведена диаграмма состояния разреза Tl-Bi₂Te₃, относящаяся к квазибинарным системам с тремя промежуточными фазами. В работе [10] разрез Tl-Bi₂Te₃ изучен методом ЭДС и получены данные, отличающиеся от результатов [3].

Учитывая противоречивость данных вышеуказанных работ, нами предпринято новое комплексное исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств системы Tl-Bi-Te.

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий в этой системе в области составов Tl-Tl₂Te-Tl₉BiTe₆-Bi.

Исходные соединения Tl₂Te и Tl₉BiTe₆ плавятся конгруэнтно при 698 [5] и 830 K [2] и кристаллизуются в моноклинной (Пр. гр. C2/C, a=15.662, b=8.987, c=121.196, β=100.761°, z=44) [6] и тетрагональной структурах (Пр. гр. 4/mcm, a=8.855, c=13.048Å) [7], соответственно.

Диаграммы состояния Tl-Tl₂Te(Bi) и Tl₂Te-Tl₉BiTe₆ приведены в работах [1, 5] соответственно.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований были синтезированы соединения Tl₂Te, Tl₉BiTe₆ и Tl₂Bi₃ сплавлением элементов высокой степени чистоты (не менее 99,999% основного вещества) в откачанных до ~10⁻²Па и запаянных кварцевых ампулах. Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА.

Сплавы исследуемых разрезов готовили сплавлением в вакуумированных кварцевых ампулах как из элементов, так и из соответствующих соединений. Снятием термограмм литых негомогенизированных сплавов определили температуру начала плавления, несколько ниже (20-30K) которых проводили гомогенизирующий отжиг в течение ~800ч.

Исследования проводили методами ДТА (пирометр НТР-70), РФА (дифрактометр Д8 ADVANCE фирмы Bruker), а также измерением микротвердости (прибор ПМТ-3) и ЭДС концентрационных цепей типа

(-) Tl (тв.) | глицерин + KCl +
+ TlCl | (Tl-Bi-Te) (тв.) (+) (1)

ЭДС измеряли компенсационным методом с помощью цифрового вольтметра В7-34А в интервале температур 300-450К.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования представлены на рис.1-4 и табл.1. Для удобства при составлении данных рис.1,3,4 на поверхности ликвидуса и отдельных разрезах Т-х-у диаграмм приняты единые обозначения. Кроме того, политермические разрезы представлены в таких мольных соотношениях исходных фаз, которые позволяют сопоставить их с данными рис.4 без пересчета составов сплавов.

Учитывая отсутствие литературных данных по боковой системе Tl_9BiTe_6 -Bi, мы сначала построили ее диаграмму состояния (рис.1,а).

Как видно, разрез является квазибинарным и характеризуется монотектическим и эвтектическим равновесиями. В интервале концентраций 65-85 мол.% Tl_9BiTe_6 обнаружено расслаивание в жидком состоянии при температуре монотектики 763К. Точка эвтектики имеет состав 5 мол.% Tl_9BiTe_6 и температуру 525К. Область гомогенности δ -твердого раствора на основе Tl_9BiTe_6 по этому разрезу не превышает ~2 мол.%.

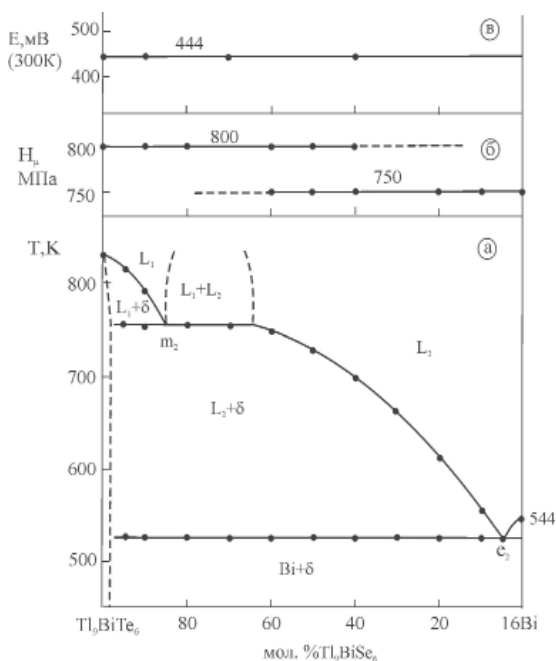


Рис.1. Диаграмма состояния (а), зависимость микротвердости (б) и ЭДС концентрационных элементов (в) при 300К от состава системы Tl_9BiTe_6 -Bi

Другие методы исследования подтверждают построенную диаграмму состояния.

Как видно из данных рентгеновского анализа (рис.2), рентгенограмма сплава состава 50 мол.% Tl_9BiTe_6 состоит из суммы линий отражения исходных веществ. Смещение дифракционных линий практически не наблюдается.

Измерение микротвердости (рис.1,б) показывает гетерофазность сплавов системы Tl_9BiTe_6 -Bi, причем значения микротвердости составляющих фаз практически совпадают с микротвердостью исходных компонентов.

Значения ЭДС (рис.1,в) во всех сплавах этой системы остаются постоянными независимо от валового состава, что указывает на постоянство состава δ -фазы в сплавах.

Нами также построены политермические разрезы Tl_9BiTe_6 - Tl_2Bi_3 и Tl - $[TlBiTe_{0.667}]$ фазовой диаграммы Tl -Bi-Te.

Разрез Tl_9BiTe_6 -16/5 Tl_2Bi_3 (рис.3,а) в твердом состоянии пересекает фазовые области δ +Bi, ϵ + δ , δ + ϵ +Bi (ϵ -твердый раствор на основе Tl_2Bi_3). Ликвидус этого разреза имеет две ветви, соответствующие первичной кристаллизации δ - и ϵ -фаз. В области составов 15-88 мол.% Tl_9BiTe_6 δ -фаза первично кристаллизуется по монотектической реакции $L_1 \leftrightarrow L_2 + \delta$ и в системе формируется трехфазная область $L_1 + L_2 + \delta$. Ниже линий моновариантных монотектических реакций наблюдается совместная кристаллизация смесей δ +Bi и ϵ + δ по моновариантной эвтектической реакции. Окончательная кристаллизация сплавов в области составов 98-99,4-2, 89-4 мол.% Tl_9BiTe_6 происходит по соответствующим моно- и невариантным равновесиям $L \leftrightarrow \delta$ +Bi, $L \leftrightarrow \epsilon$ + δ и $L \leftrightarrow \delta$ + ϵ +Bi(E_1). В результате система в этих областях становится гетерофазной: δ +Bi, ϵ + δ , δ + ϵ +Bi.

Разрез Tl - $[TlBiTe_{0.667}]$ (рис.3,б) пересекает все стабильные конноды системы Tl - Tl_2Te - Tl_9BiTe_6 -Bi ниже солидуса. Т-х диаграмма характеризуется сложным взаимодействием компонентов и отражает почти все равновесия в подсистеме Tl - Tl_2Te - Tl_9BiTe_6 -Bi. Гетерогенные равновесия в этой системе можно установить при совместном рассмотрении рис.3,б с рис.4 и таблице.

Расположение фазовых областей в твердом состоянии наглядно демонстрирует изотермическое сечение диаграммы состояния при 300К (рис.4,а), из которого видно, что взаимная система $3Tl + Tl_9BiTe_6 \leftrightarrow 6Tl_2Te + Bi$ адигональна.

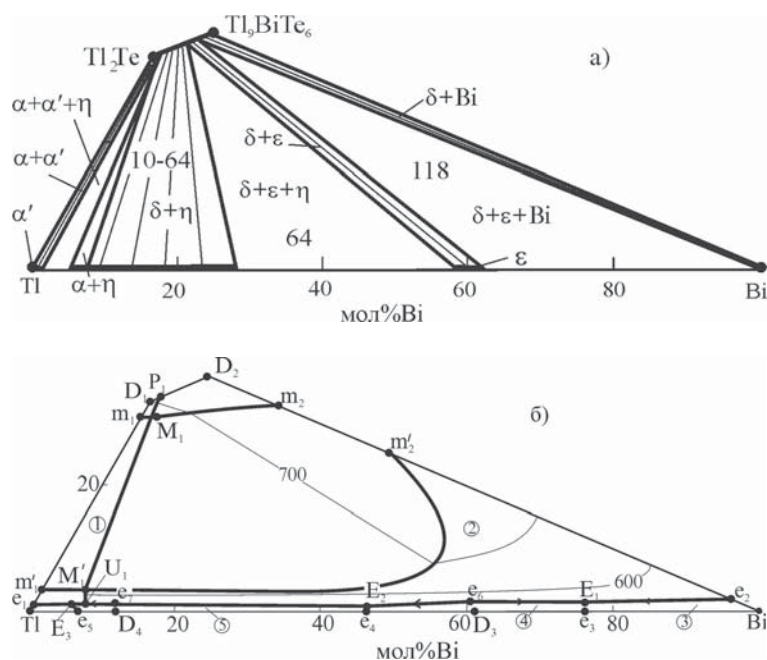


Рис.4. Изотермическое сечение фазовой диаграммы при 300K (а) и проекция поверхности ликвидуса (б) системы $Tl-Bi-Te$. Поля первичной кристаллизации: 1- $\alpha(Tl_2Te)$, 2- $\delta(Tl_7Bi_6Te_8)$, 3- Bi , 4- $\epsilon(Tl_2Bi_3)$, 5- $\eta(Tl_7Bi)$. В отдельных фазовых областях приведены значения ЭДС (мВ) концентрационных цепей типа (1)

Таблица

Нонвариантное равновесие в системе Tl-Tl₂Te-Tl₉BiTe₆-Bi

Точка на рис.4,б	Равновесие	Состав, ат %		T, K
		Tl	Bi	
D ₁	L↔Tl ₂ Te	66,67	-	698
D ₂	L↔Tl ₉ BiTe ₆ (δ)	56,87	6,25	830
D ₃	L↔ε	41	59	486
D ₄	L↔η	88	12	577
e ₁	L↔Tl ₂ Te+a	~	-	575
e ₂	L↔δ+Bi	3	95	525
e ₃	L↔ε+Bi	24	76	471
e ₄	L↔η+ε	54	46	461
e ₅	L↔α''+η	93	7	570
e ₆	L↔ε+δ	38	59	480
e ₇	L↔η+δ	86	12	575
E ₁	L↔δ+ε+Bi	23	75	465
E ₂	L↔ δ+η+ε	53	45	458
E ₃	L↔α+α''+η	92	6	568
P ₁	L+δ ↔α	64	1	720
U ₁	L+δ↔α+ η	90	8	570
m ₁ (m' ₁)	L ₁ ↔L ₂ +Tl ₂ Te	69(96)	-	681
m ₂ (m' ₂)	L ₁ ↔L ₂ +δ	48(37)	20(39)	763
M ₁ (M' ₁)	L ₁ +δ↔L ₂ +α	68(89)	1(7)	675

Список литературы

1. Бабанлы М.Б., Зломанов В.П., Гусейнов Ф.Н., Дашдыева Г.Б. Фазовые равновесия в системе $Tl_3Te-SnTe-Bi_2Te_3$ // Неорганическая химия. – 2011. – Т.56. – №12. – С. 2069-2075.
2. Берг Л.Г., Абдульманов А.Г. Квазибинарная система $Bi_2Te_3-Tl_9BiTe_6$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1970. – Т.6. – №12. – С.2192-2193.
3. Борисова Л.А., Ефремова М.В., Ахмедова Ф.И. Свойства сплавов $Tl-Bi-Te$ // Неорганическая химия. – 1963. – Т.8. – №12. – С.2700-2704.
4. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. – 2008. – Т.77. – №1. – С.3-21.
5. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition (3 Volume Set). Massalski T.B (Editor), Okamoto H. (Editor), Subramanian P.R. (Editor). ASM International (OH). 1990. – 3589p.
6. 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.
7. Doert T., Böttcher P. Crystal structure of bismuthnonathallium hexatelluride, $BiTl_9Te_6$ // Z. Kristallogr. – 1988. – V. 24. – P.1479-1484.
8. Kanatzidis M.G. The role of solid state chemistry in the discovery of new thermoelectric materials // Semiconductors and semimetals. / Ed. Terry M. Tritt San Diego; San Francisco; N.Y.; Boston; London; Sydney; Tokyo: Academ. Press, 2001. – V.69. – P.51-98.
9. 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.
10. Zaleska E. Electrochemical Investigation of $Tl-Bi_2Te_3$ System // Roczn. Chem. – 1972. – V.46. – P.1229-1233.