

УДК 541.123.6:546.22/24

СИСТЕМА  $Tl_2S-Tl_2Te-Tl_9SbTe_6$  И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ  
ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ РОДСТВЕННЫХ СИСТЕМ

Джафаров Я.И.

*Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: babanly\_mb@rambler.ru*

Методами ДТА и РФА исследованы фазовые равновесия в системе  $Tl_2S-Tl_2Te-Tl_9SbTe_6$  (А). Построены политермическое сечение  $Tl_2S-Tl_9SbTe_6$  и изотермическое сечение при 400К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса системы А. Установлено, что она является квазитройным фрагментом четверной системы  $Tl-Sb-S-Te$  и характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе исходных соединений. Поверхность ликвидуса системы А состоит из трех полей, отвечающих первичной кристаллизации твердых растворов на основе соединений  $Tl_2S$ ,  $Tl_2Te$  и  $Tl_9SbTe_6$ . В работе также обсуждены особенности фазовых равновесий в аналогичных системах и, в частности, показано, что все шесть систем данного типа характеризуются образованием твердых растворов на основе исходных соединений, причем наиболее широкие области гомогенности имеют соединения типа  $Tl_9B^VX_6$ .

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, теллуриды таллия-сурьмы, сульфиды таллия-сурьмы, твердые растворыSYSTEM  $Tl_2S-Tl_2Te-Tl_9SbTe_6$  AND COMPARATIVE ANALYSIS  
OF THE PHASE DIAGRAM RELATED SYSTEMS

Jafarov Y.I.

*Baku State University, Baku, e-mail: babanly\_mb@rambler.ru*

By DTA and XRD methods the phase equilibria in the  $Tl_2S-Tl_2Te-Tl_9SbTe_6$  (A) are studied. The polythermal section  $Tl_2S-Tl_9SbTe_6$  and isothermal section at 400 K of the phase diagram, as well as the projection of the liquidus surface of the system A is constructed. It is shown that system A is a fragment of the quaternary system  $Tl-Sb-S-Te$  and is characterized by the formation of wide areas of solid solutions based on initial compounds. Liquidus surface of the system A consists of three fields of the primary crystallization of solid solutions based on compounds  $Tl_2S$ ,  $Tl_2Te$  and  $Tl_9SbTe_6$ . The paper also discussed the features of the phase equilibria in similar systems and, in particular, it is shown that all the six systems of this type are characterized by the formation of solid solutions based on initial compounds, with the most extensive area of homogeneity are compounds such  $Tl_9B^VX_6$ .

**Keywords:** phase diagram, tellurides thallium-antimony, sulfides thallium-antimony, solid solutions

Многокомпонентные халькогениды металлов и нестехиометрические фазы на их основе являются перспективными полупроводниковыми материалами с разнообразными функциональными свойствами. В частности, многие теллуриды и селениды тяжелых р-элементов ( $A^{IV}$ ,  $TlB^VX_2$ ,  $Tl_9B^VTe_6$ ,  $A^{IV}B_2X_4$  и др.) привлекают внимание исследователей как матричные соединения для разработки термоэлектрических материалов и трехмерных топологических изоляторов [6, 10].

Поиск и создание физико-химических основ получения новых многокомпонентных халькогенидных фаз требует изучения фазовых равновесий в соответствующих системах. В случае четверных и более сложных систем особый интерес представляют их фрагменты, включающие известные двойные и тройные соединения – аналоги, так как в них можно ожидать образования широких областей твердых растворов.

Ранее нами были изучены некоторые четверные системы типа  $Tl-B^V-X-X'$  ( $X, X'-S, Se, Te$ ) по концентрационным плоскостям  $Tl_2X-Tl_2X'-B_2-B_2X_3$ , построены их Т-х-у фазовые диаграммы [3–5].

**Целью** данного исследования является установление характера фазовых равновесий в системе  $6Tl_2S-6Tl_2Te-Tl_9SbTe_6$  (А) и сопоставление его с аналогичными системами.

Физико-химические характеристики исходных соединений системы А приведены в [7-9]. Соединения  $Tl_2S$ ,  $Tl_2Te$ ,  $Tl_9SbTe_6$  плавятся конгруэнтно при температурах 723, 698, 800 К соответственно. Структура  $Tl_2S$  ромбоэдрическая (анти-тип  $CdI_2$ ):  $a = 12,22$ ;  $c = 18,21$  Å, пр. гр.  $R\bar{3} - C_{3i}^2$  [7]. Соединение  $Tl_2Te$  кристаллизуется в моноклинной структуре с параметрами  $a = 15,662$ ;  $b = 8,987$ ;  $c = 31,196$  Å;  $\beta = 100,761^\circ$ ;  $\rho = 9,084$ ;  $z = 44$ , пр.гр.  $C_2/C$  [8].  $Tl_9SbTe_6$  имеет тетрагональную решетку с параметрами  $a = 8,828$ ;  $c = 13,001$  Å;  $z = 2$ , Пр.гр.  $I4/m$  [9].

Граничные квазибинарные составляющие исследуемой системы –  $Tl_2S-Tl_2Te$  и  $Tl_2Te-Tl_9SbTe_6$  исследованы в работах [1, 2]. Система  $Tl_2S-Tl_2Te$  [1] является квазибинарной, эвтектического типа с ограниченными твердыми растворами на основе исходных соединений. Система  $6Tl_2Te-Tl_9SbTe_6$  [2] характеризуется неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жид-

ком и твердом состоянии и образует диаграмму состояния без точек экстремума на кривых ликвидуса и солидуса. Однако, так как соединения  $Tl_2Te$  и  $Tl_9SbTe_6$  отличаются по своей кристаллической структуре, они не могут образовывать непрерывные твердые растворы. Изучая некоторые зависимости «состав-свойство» в системе  $6Tl_2S-Tl_9SbTe_6$  авторы [2] пришли к выводу, что при составе ~20 мол. %  $Tl_9SbTe_6$  происходит морфотропный фазовый переход и двухфазная область между твердыми растворами на основе исходных соединений практически вырождена.

### Материалы и методы исследования

Для проведения исследований исходные соединения  $Tl_2S$ ,  $Tl_2Te$ ,  $Tl_9SbTe_6$  синтезировали сплавлением элементарных веществ высокой степени чистоты, взятых в стехиометрических соотношениях, в вакуированных до  $10^{-2}$  Па кварцевых ампулах.

После установления индивидуальности синтезированных исходных соединений методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов были приготовлены сплавы системы А сплавлением соответствующих соединений в эва-

куированных кварцевых ампулах. По данным ДТА литых неомогенизированных образцов были выбраны температурные режимы термического отжига сплавов (550–570 К), при которых их выдерживали в течение 800 ч.

Отожженные сплавы были исследованы методами ДТА (пирометр НТР-70, хромель-алюмелевые термопары) и РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker).

### Результаты исследования и их обсуждение

Совместный анализ экспериментальных результатов по граничной системе  $Tl_2S-Tl_9SbTe_6$  и ряда сплавов внутри концентрационного треугольника А, а также литературных сведений по граничным квазибинарным системам  $Tl_2S(Tl_9SbTe_6)-Tl_2Te$  [1, 2] позволили построить полную  $T-x$ -диаграмму системы А.

Ниже представлены  $T-x$ -диаграмма граничной системы  $Tl_2S-Tl_9SbTe_6$  (рис. 1), изотермическое сечение при 400 К фазовой диаграммы и проекция поверхности ликвидуса (рис. 2) системы А.

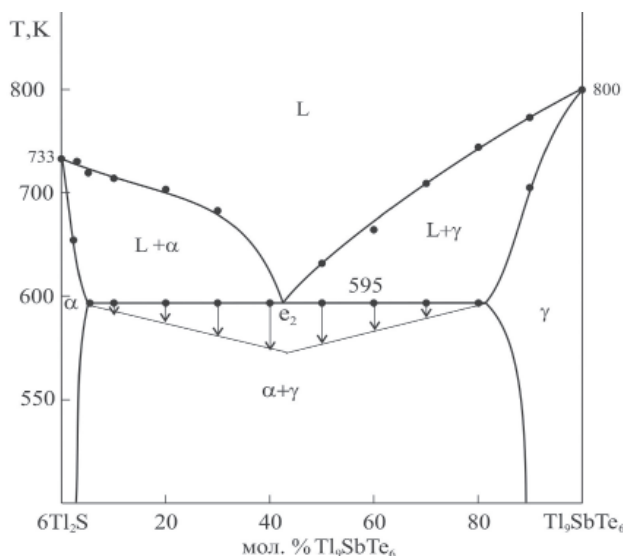


Рис. 1. Политермический разрез  $6Tl_2S-Tl_9SbTe_6$

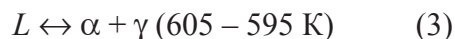
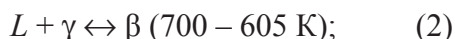
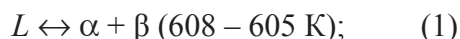
**Политермический разрез  $6Tl_2S-Tl_9SbTe_6$**  (см. рис. 1) является практически квазибинарным. Диаграмма состояния системы относится к эвтектическому типу с ограниченными твердыми растворами ( $\alpha$ - и  $\gamma$ -) на основе исходных соединений. Эвтектика имеет состав 42 мол.%  $Tl_9SbTe_6$  и плавится при температуре 595 К.  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы имеют максимальную область гомогенности при эвтектической температуре (5 и 18 мол.%  $Tl_9SbTe_6$  соответственно). С уменьшением температуры области гомогенности  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы сужаются и при тем-

пературе 400 К соответственно составляют 3 и 11 мол. %.

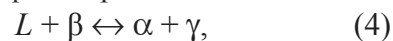
**Изотермическое сечение фазовой диаграммы при 400 К** (рис. 2а) показывает, что в твердом состоянии система А характеризуется образованием широких областей четырехкомпонентных  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз переменного состава на основе  $Tl_2S$ ,  $Tl_2Te$  и  $Tl_9SbTe_6$  соответственно. Установлено, что  $\alpha$ -фаза расположена в виде полосы шириной до ~2 мол. % и длиной ~5 мол. % вдоль граничной системы  $Tl_2S-Tl_2Te$ .  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы проникают вглубь системы А на ~10 мол. %

и 13 мол%. Двухфазная область между  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазами вырождена.

**Поверхность ликвидуса системы А** (рис. 2б) состоит из трех полей, отвечающих первичной кристаллизации фаз  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Эти поля разграничены кривыми  $e_1U$ ,  $pU$  и  $Ue_2$  с моновариантными равновесиями



соответственно. Перитектическое равновесие (2) является вырожденным, так как составы  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз практически совпадают. При 605 К в системе устанавливается имеется четырехфазное равновесие



вырожденное по той же причине.

Таким образом, в системе А на основе соединения  $Tl_9SbTe_6$ , обладающего термоэлектрическими свойствами, образуется широкая область твердых растворов, что открывает возможность варьирования его состава и свойств.

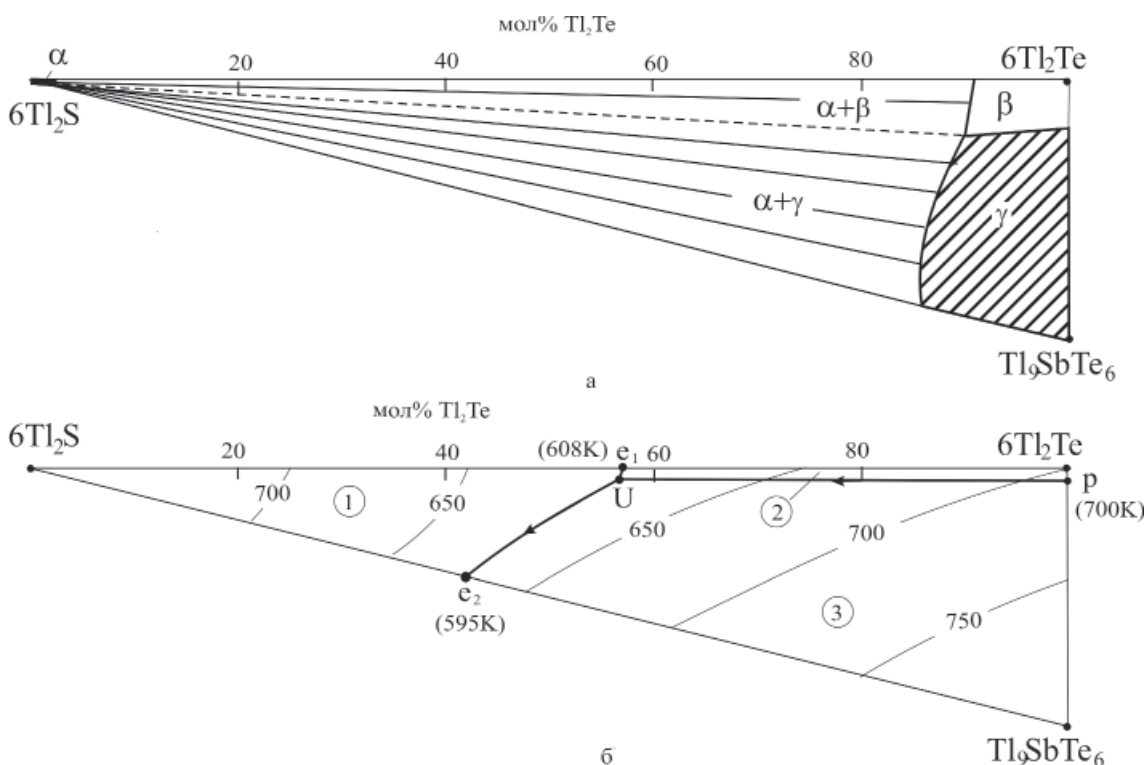


Рис. 2. Изотермическое сечение фазовой диаграммы при 400 К (а) и поверхность ликвидуса (б) системы А. Поля первичной кристаллизации:

1 –  $\alpha$ ; 2 –  $\beta$ ; 3 –  $\gamma$

Наличие экспериментальных данных по всем системам  $Tl_2X-Tl_2X'-Tl_9B^VX'_6$  ( $X-S, Se; X'-Se, Te; B^V-Sb, Bi$ ). позволяет провести сравнительный анализ их фазовых диаграмм. Как видно из рис. 3а-е, все шесть систем данного типа характеризуются образованием твердых растворов на основе исходных соединений, причем наиболее широкие области гомогенности имеют соединения типа  $Tl_9B^VX'_6$ .

Нетрудно заметить, что характер твердофазных равновесий в S-Se и S-Te системах качественно аналогичен (рис. 3а-г). В этих системах области гомогенности  $\alpha$ -фаз на основе  $Tl_2S$  имеют вид узких (шириной не более 2 мол%) полос вдоль граничных систем

$Tl_2S-Tl_2Se(Te)$ . В трех из четырех S-Se и S-Te систем  $\alpha$ -фазы находятся в коннодной связи не только с  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазами, но и с соединениями  $Tl_3SbS_3$  (рис.3а) и  $Tl_4Bi_2S_5$  (рис. 3б,г). В системе же  $6Tl_2S-6Tl_2Te-Tl_9SbTe_6$  боковая составляющая  $6Tl_2S-Tl_9SbTe_6$  практически квазибинарна (рис. 1). Поэтому данная система является квазитройной.

С другой стороны, в этих системах (рис. 3 а-г) области гомогенности  $\beta$ - и  $\gamma$ - фаз на основе  $Tl_2Se(Te)$  и  $Tl_9B^VSe_6(Te_6)$  значительно проникают вглубь концентрационного треугольника и образуют широкие поля гомогенности. Следует отметить, что в граничных системах  $Tl_2Se(Te)-Tl_9B^VSe_6(Te_6)$  двухфазные области  $\beta + \gamma$  практически вы-

рождены и переходы  $\beta \leftrightarrow \gamma$  имеют характер морфотропного фазового перехода [2]. Эта тенденция сохраняется и в соответствующих квазитройных системах. Из четырех систем (рис. 3а-г) только в одной (рис. 3г) выявлена узкая двухфазная  $\beta + \gamma$  область.

Взаимодействие  $\alpha$ -фазы с  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазами приводит к формированию широких двухфазных областей  $\alpha + \beta$  и  $\alpha + \gamma$ . Трехфазные области  $\alpha + \beta + \gamma$  за исключением системы  $Tl_2S-Tl_2Te-Tl_9BiTe_6$ , вырождены (рис. 3а-в, пунктиры).

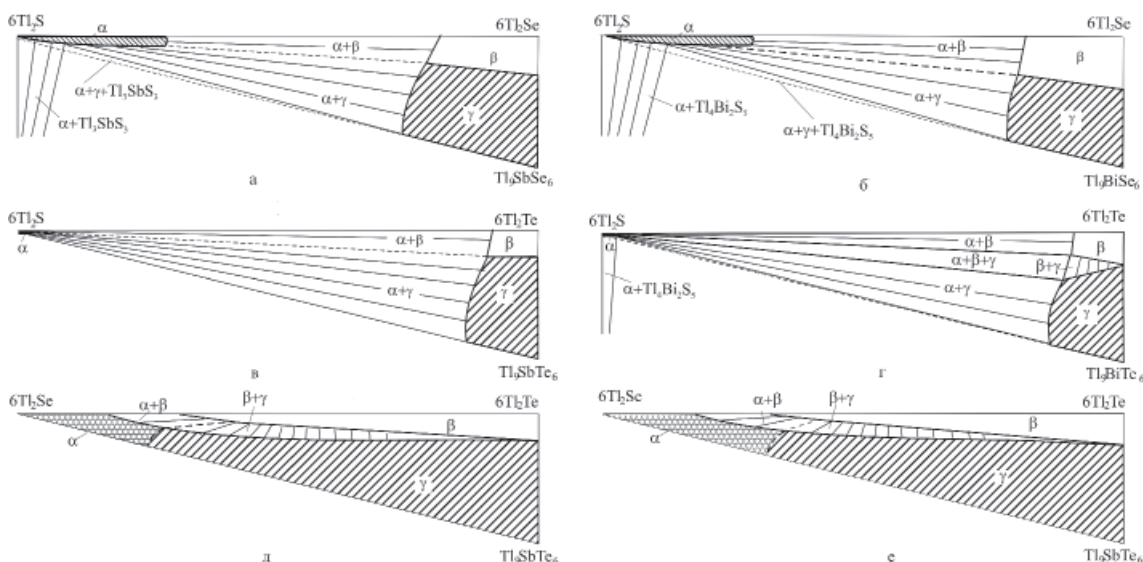


Рис. 3. Диаграммы твердофазных равновесий в системах ( $X$ - $S$ ,  $Se$ ;  $X'$ - $Se$ ,  $Te$ ;  $B^V$ - $Sb$ ,  $Bi$ )

Характерной особенностью  $Se$ - $Te$  систем (рис. 3д-е) является то, что в них области гомогенности на основе исходных соединений практически полностью охватывают соответствующие концентрационные треугольники. Двухфазные области  $\alpha + \beta$ , исходящие от граничной системы  $Tl_2Se-Tl_2Te$  непрерывно сужаются в направлении боковых систем  $Tl_2Te-Tl_9B^VTe_6$  и вырождаются у них. Другой интересной особенностью  $Se$ - $Te$  систем является вырождение двухфазных равновесий  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  в морфотропный фазовый переход (рис. 3д-е, пунктиры). Это связано с тем, что соединения  $Tl_2Se$ ,  $Tl_9SbTe_6$  и  $Tl_9BiTe_6$  имеют тетрагональные кристаллические структуры типа  $Tl_5Te_3$  ( $I4/mcm$ ) или производные от него с очень близкой симметрий ( $I4/m$ ,  $P4/ncc$ ) и параметрами решетки [2, 7, 9].

**Список литературы**

1. Асадов М.М., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системах  $Tl_2S$ -  $Tl_2Se$  и  $Tl_2S$ - $Tl_2Te$  // Изв. АН СССР Неорган.материалы. – 1977. – Т.13, № 8. – С. 1520–1522.

2. Бабанлы М.Б., Азизулла А., Кулиев А.А. Система  $Tl$ - $Sb$ - $Te$  // Ж.неорган.химии. – 1985. – Т. 30, № 4. – С. 1051–1059

3. Бабанлы М.Б., Вейсова С.М., Гусейнов З.А., Юсубов Ю.А. Взаимная система  $3Tl_2Se + Bi_2Te \leftrightarrow 3Tl_2Te + Bi_2Se_3$  // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т. 48, № 9. – С. 2562–1568

4. Джафаров Я.И., Мирзоева А.М., Бабанлы М.Б. Взаимная система  $3Tl_2S + Bi_2Se_3 \leftrightarrow 3Tl_2Se + Bi_2S_3$  // Ж. неорган. химии. – 2006. – Т.51, № 5. – С. 871–875.

5. Джафаров Я.И., Мирзоева А.М., Бабанлы М.Б. Взаимная система  $3Tl_2S + Sb_2Se_3 \leftrightarrow 3Tl_2Se + Sb_2S_3$  // Ж. Неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 1. – С. 153–159.

6. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 1. – С. 3–21.

7. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справочник / под ред. А.В. Новоселовой и В.Б. Лазарева. – М.: Наука, 1979. – 339 с.

8. Cerny R., Joubert J., Filinchuk Y., Feutelais Y. Crystal structure of  $Tl_2Te$  and its relationship with  $Tl_5Te_3$  // Acta. Crystallogr. – 2002. – Vol. 58, № 5. – P. 163–165.

9. Doert T., Boetcher P. Crystal structure of antimony nonathallium hexatelluride,  $SbTl_9Te_6$  // Z.Kristallogr. – 1994. – Vol. 209, № 96. – 96 с.

10. Ereemeev S.V. et al. Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators. Nat. Commun. 3:635. Doi: 10.1038/ncomms1638 (2012).