

УДК: 546.02+546.683+546.24

Філеп М.Й., к.х.н., н.с.; Сабов М.Ю., к.х.н., доц.; Погодін А.І., к.х.н., н.с.;
Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.

СТАБІЛЬНІСТЬ ФАЗ Tl_5Te_3 ТА Tl_2Te

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000, e-mail: mfilep23@gmail.com

Вступ

Обмеженість можливостей застосування індивідуальних сполук зумовлює дослідження багатокомпонентних систем, для пошуку нових та модифікації властивостей існуючих фаз. Вихідними сполуками для подальших досліджень зазвичай слугують добре відомі бінарні фази та квазібінарні перерізи на їх основі. Пошук нових функціональних матеріалів часто здійснюється на основі бінарних халькогенідів талію [1-6]. Особливе місце серед халькогенідів талію займають телуриди,

оскільки наявність важких атомів зменшує фонову теплопровідність матеріалу.

На основі бінарного Tl_2Te у системах $Tl_2Te-Me_xTe_y$ реалізуються ряд тернарних сполук, що відносяться до перспективних термоелектричних матеріалів (табл. 1) завдяки аномально низькій теплопровідності ($Tl_4Sn(Pb)Te_3$ [11]) та високим значенням ZT (Tl_9BiTe_6 [11], $AgTlTe$ [8]). В той же час частина даних сполук, а саме $(Tl_4Sn(Pb)Te_3, Tl_9Sb(Bi)Te_6)$ кристалізується у структурному типі Tl_5Te_3 .

Таблиця 1. Існуючі у системах $Tl_2Te-Me_xTe_y$ перспективні термоелектричні тернарні фази

Потрійна система	Система $Tl_2Te-Me_xTe_y$	Молярне співвідношення $Tl_2Te : Me_xTe_y$	Тернарна сполука $Tl_zMe_xTe_y$	Література
Tl-Cu-Te	Tl_2Te-Cu_2Te	9:1	$CuTl_9Te_5$	[7]
Tl-Ag-Te	Tl_2Te-Ag_2Te	1:1	$AgTlTe$	[8]
		1:9	Ag_9TlTe_5	[8]
Tl-Ga-Te	$Tl_2Te-Ga_2Te_3$	1:1	$TlGaTe_2$	[9]
Tl-In-Te	$Tl_2Te-In_2Te_3$	1:1	$TlInTe_2$	[9]
Tl-Ge-Te	$Tl_2Te-GeTe$	4:1	Tl_8GeTe_5	[10]
Tl-Sn-Te	$Tl_2Te-SnTe$	2:1	Tl_4SnTe_3	[11]
Tl-Pb-Te	$Tl_2Te-PbTe$	2:1	Tl_4PbTe_3	[11]
		1:1	$TlSbTe_2$	[12]
Tl-Sb-Te	$Tl_2Te-Sb_2Te_3$	9:1	Tl_9SbTe_6	[12, 13]
		1:1	$TlBiTe_2$	[12]
Tl-Bi-Te	$Tl_2Te-Bi_2Te_3$	9:1	Tl_9BiTe_6	[12]

Аналіз літературних даних [14-18], щодо фізико-хімічної взаємодії у системі Tl-Te, вказує на існування 4 фаз: TlTe [14-18], Tl_2Te_3 [14-18], Tl_5Te_3 [14-18] і Tl_2Te [16-18]. Кристалічна структура, характер плавлення та межі існування однозначно встановлені лише для фаз TlTe і Tl_2Te_3 , а відомості щодо фаз Tl_5Te_3 і Tl_2Te є суперечливими. У зв'язку з чим, метою даної роботи було дослідження стабільності фаз Tl_5Te_3 і Tl_2Te .

Згідно робіт [14, 15] у системі Tl-Te існує фаза Tl_5Te_3 , що плавиться конгруентно

при 698 K і областю існування в інтервалі 62.5–67 мол.% Tl. Однак авторами [16-18] вказується на існування обох фаз: Tl_5Te_3 і Tl_2Te з конгруентним характером плавлення при 716 [18] (728 [16, 17]) та 689 [18] (698 [16, 17]) K, відповідно. Межі існування фаз Tl_5Te_3 і Tl_2Te становлять 62.5–65.5 і 66.7 мол.% Tl відповідно [17, 18]. Авторами [19] вказується на низьку стабільність сполуки Tl_2Te на повітрі і її повний розпад на Tl_5Te_3 та оксиди талію протягом декількох днів.

Кристалічна структура бінарних телуридів Tl_5Te_3 і Tl_2Te досліджувалась неодноразово, а їх кристалохімічні параметри представлені у табл. 2.

Таблиця 2. Кристалохімічні параметри сполук Tl_5Te_3 і Tl_2Te

Фаза	Сингонія	ПГ	Параметри ґратки, Å			β°	Z	ρ , г/см ³	Література
			a	b	c				
Tl_5Te_3	тетрагональна	I4/mcm	8.929	–	12.620	–	4	9.20	[20]
Tl_2Te	тетрагональна	I4/mcm	8.931	–	12.609	–	10	8.67	[21]
	моноклінна	C2/c	15.662	8.987	31.196	100.761	44	9.08	[19]

Експериментальна частина

Вихідними компонентами для одержання бінарних телуридів Tl_5Te_3 і Tl_2Te були елементарні талій та телур з вмістом основного компоненту не менше 99.99 мас.%. Оксидну плівку з поверхні металічного талію знімали механічним шляхом. Для мінімізації оксидації поверхні елементарних Tl і Te компоновку вихідних речовин здійснювали безпосередньо у ростовий кварцовий контейнер для росту монокристалів.

Синтез шихти проводили сплавленням елементарних компонентів прямим одотемпературним методом при максимальній температурі синтезу 750 К (витримка 24 год) з подальшою гомогенізацією при 450 К (витримка 120 год).

Ріст монокристалів Tl_5Te_3 і Tl_2Te здійснювали методом Бріджмена (направлена кристалізація із розплаву). Температура «гарячої» зони становила 783 К, а «холодної» – 523 К. Градієнт у точці кристалізації становив 6 К/мм, швидкість переміщення фронту кристалізації – 0.25 мм/год, тривалість відпалу становила 5 діб. Охолодження до кімнатної температури здійснювали зі швидкістю 5 К/год.

Бінарні телуриди досліджувались методами диференційного термічного (ДТА, комбінована хромель-алюмелева термопара, нагрів здійснювали за допомогою програмованого нагрівача РИФ-101, швидкість нагріву печі становила 12 К/хв, а охолодження в інерційному режимі), рентгенівського фазового (РФА, дифрактометр ДРОН-4-07, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр, діапазон сканування кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ із кроком $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, експозиція у кожній точці – 1с) та мікроструктурного (МСА, металографічний мікроскоп Ломо Метам Р-1) аналізів.

Для обробки і візуалізації даних досліджень методом РФА використовувались

програми PowderCell 2.4 [22] та Expro2014 [23].

Результати та їх обговорення

Отримані монокристалічні зразки Tl_5Te_3 і Tl_2Te сріблясто-сірого кольору з металічним блиском. На повітрі не гідролізують, але протягом декількох днів тьмяніють покриваючись оксидною плівкою, що запобігає їх подальшому окисненню. Для зняття оксидної плівки використовувалось відмивання у дистильованій воді.

Для встановлення гомогенності одержаних монокристалічних зразків спеціально підготовлені поверхні, паралельно та перпендикулярно осі росту монокристалів, досліджували методом МСА (рис. 1).

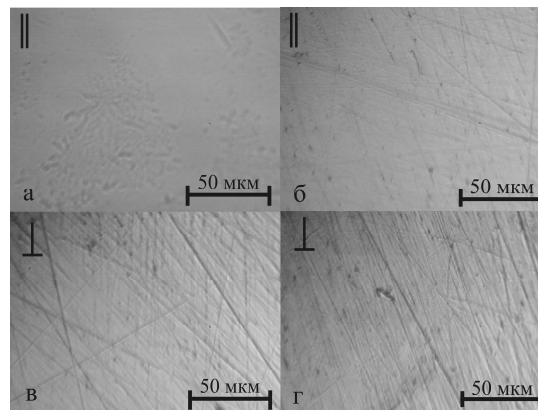


Рис. 1. Мікроструктура монокристалів Tl_5Te_3 (а, в) і Tl_2Te (б,г) паралельно (а, б) та перпендикулярно (в, г) осі росту.

Отримані зразки гомогенні, без включень.

Дифрактограми сполук Tl_5Te_3 (рис. 2 б) і Tl_2Te (рис. 2 д), знятих після розтирання монокристалічних зразків, було проіндексовано за допомогою пакету програм Expro2014. Встановлено, що фаза Tl_5Te_3 кристалізується у ПГ I4/mcm з параметрами ґратки $a=8.931\text{Å}$, $c=12.595\text{Å}$, а сполука Tl_2Te

кристалізується у ПГ $C2/c$ з параметрами ґратки $a=15.610\text{\AA}$, $b=8.914\text{\AA}$, $c=31.069\text{\AA}$, $\beta^\circ=100.5^\circ$, що підтверджує літературні дані [19, 20].

Криві нагріву сполук Tl_5Te_3 і Tl_2Te характеризуються одним ендотермічним ефектом при 708 та 687 К відповідно, що підтверджує їх конгруентний характер плавлення та добре узгоджується з даними [18].

Для підтвердження термічної стабільності сполук та ступеня приведення їх до гомогенного стану зразки після термографування додатково досліджувались методом РФА. Отриманні дифрактограми (рис. 1 в, е) є тотожними з попередніми, що підтверджує індивідуальність та термодинамічну стабільність обох бінарних телуридів талію.

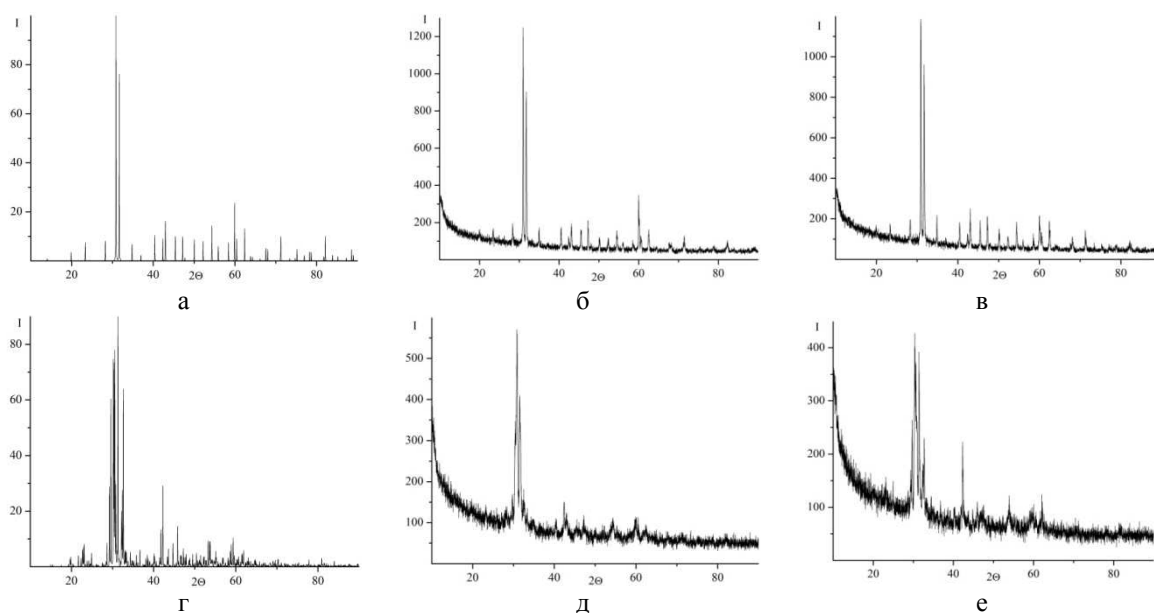


Рис. 2. Дифрактограми фаз Tl_5Te_3 (а, б, в) та Tl_2Te (г, д, е): розраховані за літературними даними (а, г), отримані одразу після росту (б, д) та після термографування (в, е).

Для підтвердження або спростування даних роботи [19] невеликий шматок монокристалу Tl_2Te був залишений на повітрі протягом 30 діб. Після видалення оксидної плівки з поверхні монокристалу здійснено його дослідження методом РФА. Отримана дифрактограма є ідентичною до попередньо отриманих.

Аналіз методики синтезу Tl_2Te у роботі [19] вказує на те, що майже повний перехід фази Tl_2Te у суміш Tl_5Te_3 та оксидів талію імовірно спричинений відносно малою наважкою бінарного телуриду (1.294 г), а відтак і малим об'ємом (0.14 cm^3) отриманого сплаву, а також додаванням надлишку металічного талію (4%) до сплаву.

Висновки

Методами ДТА, РФА та МСА підтверджено існування та встановлено термодинамічну стабільність фаз Tl_5Te_3 і

Tl_2Te . Встановлено, що фазовий склад фаз Tl_5Te_3 і Tl_2Te суттєво не змінюється з часом.

Список використаних джерел

1. Filep M.Y., Sabov M.Yu., Barchii I E., Solomon A.M. Interaction in the $Tl_2S-SnS-PbS$ Quasi-Ternary System. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014, 59(9), 1026–1029.
2. Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchiy I.E. Physico-chemical interaction in the $Tl_2Se-SnSe-PbSe$ quasiternary system. *Chem. Met. Alloys.* 2012, 5, 118–122.
3. Філеп М.Й., Сабов М.Ю., Соломон А.М., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. Фазові рівноваги у системі $Tl_2Te-SnTe-PbTe$. *Укр. хім. журн.* 2012, 78(8), 97–99.
4. Guseinov F.N., Babanly M.B., Zlomanov V.P., Yusibov Yu.A. Phase Equilibria in the $Tl_2Te-PbTe-Bi_2Te_3$ System. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012, 57(10), 1387–1392.
5. Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Plucinski K.J., Solomon A.M. Interactions in the ternary reciprocal system $Tl_2S+SnTe\leftrightarrow Tl_2Te+SnS$. *Chem. Met. Alloys.* 2013, 6, 125–129.

6. Babanly M.B., Jafarov Y.I., Aliev Z.S., Amiraslanov I.R. Chemistry of Thallium-based Topological Insulators. *ACSJ*. 2016, 10(1), 1–13.
7. Kurosaki K., Goto K., Kosuga A., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric and thermophysical characteristics of $\text{Cu}_2\text{Te-Tl}_2\text{Te}$ pseudo binary system. *Mater. Trans.* 2006, 47(6), 1432–1435.
8. Brun G., Boubali M., Tedenac J.-C., Ayrat R.M. Redetermination of the phase equilibria in the system $\text{Tl}_2\text{Te-Ag}_2\text{Te}$. *Thermochimica Acta*, 1995, 165, 93–101.
9. Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Systematic investigation of the thermoelectric properties of TlMTe_2 (M=Ga, In, or Tl). *J. Appl. Phys.* 2008, 104, 073705.
10. Kurosaki K., Kosuga A., Charoenphakdee A., Matsumoto H., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of Tl_8GeTe_5 with low thermal conductivity. *Mater. Trans.* 2008, 49(8), 1728–1730.
11. Kosuga A., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of Tl-X-Te (X=Ge, Sn, and Pb) compounds with low lattice thermal conductivity. *J. Appl. Phys.* 2006, 99, 063705.
12. Kurosaki K., Kosuga A., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric Properties of Thallium Compounds with Extremely Low Thermal Conductivity. *Mater. Trans.* 2005, 46(7), 1502–1505.
13. Quansheng Guo, Meghan Chan, Kuropatwa B.A., Kleinke H. Enhanced Thermoelectric Properties of Variants of Tl_9SbTe_6 and Tl_9BiTe_6 . *Chem. Mater.* 2013, 25, 4097–4104.
14. Okamoto H. Comment on Te-Tl (Tellurium-Thallium). *J. Phase Equilibria*. 1994, 15(1), 131–132.
15. Виноградова Г.В. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М.: Наука, 1984. С. 175.
16. Feutelais Y. Legendre B. Binary phase diagrams of tellurium and post-transitional elements (IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB) *Thermochimica Acta*. 1998, 314, 35–53.
17. Okamoto H. Comment on Te-Tl (Tellurium-Thallium). *J. Phase Equilibria*. 1991, 12(4), 507–508.
18. Vasilyev V.P., Minaev V.S., Batyunya L.P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glassformation of thallium chalcogenides. *Chalc. Lett.* 2013, 10(11), 485–507.
19. Cerny R., Joubert J.-M., Filinchuk Y., Feutelais Y. Tl_2Te and its relationship with Tl_5Te_3 *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2002, C58, i63–i65.
20. Bhan S., Schubert K. Kristallstruktur von Tl_5Te_3 und Tl_2Te_3 . *J. Less-Common Metals*. 1970, 20, 229–235.
21. Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of the thallium-tellurium binary compounds. *Mater. Trans.* 2009, 50(7), 1582–1585.
22. Kraus W., Nolze G. Powder cell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.* 1996, 29(3), 301–303.
23. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Cryst.* 2013, 46, 1231–1235.

Стаття надійшла до редакції: 24.10.2017.

STABILITY OF THE Tl_5Te_3 AND Tl_2Te PHASES

Filep M.J., Sabov M.Yu., Pogodin A.I., Malakhovska T.O.

The Tl_5Te_3 and Tl_2Te single crystals were growth using the directed crystallization from the melt (Bridgeman method). The obtained monocrystalline Tl_5Te_3 and Tl_2Te samples has a silver-gray color with metallic shine, doesn't hydrolyze in the air, but within a few days are darkened because of covering with an oxide film that prevents their further oxidation. Obtained samples were studied by the DTA, XRD and MSA analyzes. Established that Tl_5Te_3 is crystallized in SG I4/mcm with cell parameters: $a=8.931\text{\AA}$, $c=12.595\text{\AA}$, and the Tl_2Te is crystallized in SG C2/c with cell parameters: $a=15.610\text{\AA}$, $b=8.914\text{\AA}$, $c=31.069\text{\AA}$, $\beta^\circ=100.5^\circ$. Based on the obtained data the stability of Tl_5Te_3 and Tl_2Te were established. It has been established that the phase composition of the phases Tl_5Te_3 and Tl_2Te does not change significantly over time.