

KİMYA

UOT 541.123.6:546.289'24

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Tl-SbЯ.И.ДЖАФАРОВ, С.Б.ИЗЗЕТЛИ, Э.Х.НАГИЕВА
Бакинский Государственный Университет
yasin.cafarov@hotmail.com

Методами ДТА, РФА и измерением ЭДС концентрационных цепей относительно таллиевых электродов исследованы фазовые равновесия и термодинамические свойства системы Tl-Sb. Из данных измерений ЭДС вычислены относительные парциальные молярные функции таллия в сплавах, стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии интерметаллических фаз Tl_3Sb и γ .

Ключевые слова: термодинамика, ЭДС, сплав, таллий, сурьма, системы Tl-Sb

Халькостибниты таллия являются ценными функциональными материалами, обладающими полупроводниковыми, фотоэлектрическими, термоэлектрическими, топологически изоляторными, магнитными и др. свойствами [1-7]. Для создания физико-химических основ получения этих фаз необходимо точное знание фазовых равновесий и термодинамических свойств системы Tl-Sb.

Фазовые равновесия в системе Tl-Sb изучены в ряде работ, результаты которых систематизированы в справочниках [8,9]. Диаграмма состояния системы Tl-Sb, приведенная в [8], характеризуется наличием одного промежуточного соединения состава Tl_7Sb_2 и инконгруэнтным плавлением при 500К. Соединение Tl_7Sb_2 образует эвтектику с сурьмой при 468К и 29,6 ат%Sb. На основе таллия образуется широкая область твердых растворов. Растворение сурьмы в таллии приводит к понижению температуры полиморфного превращения $\alpha\text{-Tl} \leftrightarrow \beta\text{-Tl}$. Ниже 600К таллий практически не растворяется в сурьме [9]. Исследование термодинамических свойств [10-12] жидких сплавов таллий-сурьма подтверждает тенденцию системы к образованию соединений.

Авторы [13] методами ДТА, РФА и металлографического анализов

исследовали систему Tl-Sb и построили диаграмму состояния. Диаграмма относится к эвтектическому типу. В системе обнаружены два интерметаллида: 1) Tl_3Sb существует при температурах ниже 460K, имея значительную область гомогенности (22,6÷25,6 ат.%Sb); 2) γ -фаза существует ниже 425K, область гомогенности 6,5÷10, ат.%Sb. На основе термической оценки количества выделенной при 468K теплоты авторы [13] сделали вывод о существовании соединения TlSb, образующегося по перитектической реакции $L+Sb \leftrightarrow TlSb$. При 464K TlSb разлагается с образованием твердого раствора на основе β -таллия и сурьмы. TlSb с β -твердыми растворами образует эвтектику с координатами 29,2 ат.%Sb и 466K, что согласуется с данными [8]. При температуре эвтектики β -твердые растворы имеют максимальную область гомогенности 23,7 ат.%Sb. Вопреки результатам прежних исследователей авторы [13] показали слабую растворимость сурьмы в α -таллии (1,6 ат%). В системе имеется эвтектоидная точка при 15,8 ат.%Sb и 398K. Металлографическое исследование [13] сплава состава 15,8 ат.%Sb четко показало структуру разложения на основе эвтектоидной реакции. Кривые ликвидуса в области богатой таллием совпадают с литературными данными, а при высоких концентрациях сурьмы лежат выше до 25K, чем приведенные в [8].

Термодинамические свойства системы Tl-Sb, в основном, изучены в жидком состоянии [10-12]. Только в [13] количественной оценкой термических эффектов вычислена энталпия образования $SbTl_3$ ($\Delta H^0 = -426 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{атом}^{-1}$).

Учитывая вышеизложенное, методами ДТА, РФА и ЭДС нами проведено комплексное исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств системы Tl-Sb.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов, сплавлением элементов высокой степени чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом в течение 500-800 ч., были приготовлены две серии сплавов системы Tl-Sb, предназначенных для снятия термограмм и измерения ЭДС обратимых концентрационных цепей типа



Методики составления цепей типа (1) и проведения экспериментов были такими же, как и в работе [14].

Результаты и их обсуждение

На основании полученных данных ДТА построена фазовая диаграмма системы Tl-Sb, которая в основном подтверждает приведенную диаграмму в [13]. Результаты РФА показывает, что Tl_3Sb и γ -фазы имеют структуру типа Tl_7Sb_2 (пр.гр. $Im\bar{3}m$, $a=1,161 \text{ нм}$) и ГЦК, что хорошо согласуется с данными [13,15].

Для уточнения границы фазовых областей в твердом состоянии были использованы результаты измерений ЭДС цепей типа (1). Установлено, что значения ЭДС при 300К в фазовых областях 0-74,5 и 77,5-90мол% Tl, независимо от валого состава сплава, остаются постоянными и составляют, соответственно 32,6 и 19 мВ. В области концентраций 74,5-77,5 и 90-93мол% Tl значения ЭДС монотонно уменьшается с увеличением содержание таллия. Это показывает, что области гомогенности Tl₃Sb и γ-фазы при 300К, соответственно составляют 74,5-77,5 и 90-93мол% Tl.

Анализ результатов измерений ЭДС показал, что для всех сплавов, независимо от их фазового состава в интервале 300-400К, зависимости $E = f(T)$ носят линейный характер. Однако, для гетерогенных сплавов в отличие от однофазных, выше температур 400К, значения ЭДС являются невоспроизводимыми. Это свидетельствует о том, что границы фазовых областей в системе Tl-Sb выше 400К значительно меняются с температурой. Поэтому в термодинамических расчетах нами использованы результаты измерений ЭДС в интервале температур 300-400К.

Данные измерений ЭДС сплавов различных составов системы Tl-Sb при различных температурах обработаны методом наименьших квадратов и представлены (табл.1) в виде уравнений [14] типа

$$E = a + bT \pm 2 \left[\frac{S_E^2}{n} + S_b^2 (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

где S_E^2 и S_b^2 - дисперсии отдельных измерений ЭДС и температурного коэффициента b , соответственно; n - число пар значений E и T .

Таблица 1

Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) системы Tl-Sb в интервале 300-400К

Состав, мол.% Tl	$E, \text{ мВ} = a + bT \pm t \delta_E(T)$
0-74,5	$30,2 + 0,008T \pm 2 \left[\frac{6,1}{36} + 0,3 \cdot 10^{-4} (T - 346,2)^2 \right]^{1/2}$
76	$22,1 + 0,004T \pm 2 \left[\frac{5,6}{36} + 0,4 \cdot 10^{-4} (T - 346,2)^2 \right]^{1/2}$
77,5-90	$15,4 + 0,012T \pm 2 \left[\frac{7,2}{36} + 0,6 \cdot 10^{-4} (T - 346,2)^2 \right]^{1/2}$
93	$9,2 - 0,011T \pm 2 \left[\frac{4,8}{36} + 0,5 \cdot 10^{-4} (T - 346,2)^2 \right]^{1/2}$

Из полученных уравнений температурных зависимостей ЭДС для твердых сплавов системы Tl-Sb (табл.1), с использованием известных термодинамических уравнений, вычислили относительные парциальные мо-

лярные величины таллия в сплавах при 298 К (табл.2).

Таблица 2

Относительные парциальные молярные термодинамические функции таллия в сплавах системы Tl-Sb при 298К

Фазовая область	Состав, мол%Tl	$-\overline{\Delta G}_{Tl}$	$-\overline{\Delta H}_{Tl}$	$\overline{\Delta S}_{Tl}$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
		кДж·мол ⁻¹		
Tl ₃ Sb+Sb	0-74,5	3,14±0,09	2,91±0,37	0,77±1,06
Tl ₃ Sb	76	2,26±0,10	2,13±0,43	1,35±1,22
Tl ₃ Sb+γ	77,5-90	1,83±0,11	1,49±0,52	1,16±1,49
Г	93	0,57±0,10	0,89±0,48	-1,06±1,36

Интегральные термодинамические функции сплавов (табл.3) рассчитали следующим образом. Сначала методом потенциалобразующих реакций вычислили ΔG^0 (298К) и ΔH^0 (298К) для Tl₃Sb-фазы, насыщенной сурьмой: Tl_{0,745}Sb_{0,255}. Согласно фазовой диаграмме системы Tl-Sb уравнение этой реакции имеет вид:



Затем графическим интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема

$$\Delta Z^0 = (1-x) \int_{0,745}^{0,76} \frac{\Delta \bar{Z}_{Tl}}{(1-x)^2} dx, \text{ где } \Delta Z^0 \equiv \Delta G^0, \Delta H^0 \text{ в интервале } 74,5-76 \text{ мол\%}$$

Tl вычисляли интегральные термодинамические функции для Tl₃Sb-фазы состава 76 мол% Tl. Термодинамические функции смешения γ-фазы предельного состава (90 мол% Tl) находили в соответствии с уравнением потенциалобразующей реакции



по соотношению

$$\Delta Z^0(Tl_{0,9}Sb_{0,1}) = 0,556\Delta \bar{Z}_{Tl} + 0,444\Delta Z^0(Tl_{0,775}Sb_{0,225}) \quad (5)$$

где $\Delta Z^0 \equiv \Delta G^0, \Delta H^0$.

Наконец, интегральные термодинамические функции γ-фазы состава 93 мол% Tl вычисляли графическим интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема в интервале составов 90-93мол% Tl.

Таблица 3

Стандартные интегральные термодинамические функции образования и стандартные энтропии твердых сплавов системы Tl-Sb

Фазовая область	Состав, мол%Tl	$-\Delta G^0$ (298К)	$-\Delta H^0$ (298К)	S^0 (298К), Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
		кДж·мол ⁻¹		
Tl ₃ Sb	74,5	2,34±0,07	2,17±0,28	60,04±1,11
Tl ₃ Sb	76	2,37±0,07	2,20±0,29	60,33±1,12
γ	90	2,08±0,09	1,81±0,42	63,25±1,44
γ	93	2,10±0,09	1,84±0,43	63,78±1,47

JIITEPATYPA

1. Run-wu Zhang, Chang-wen Zhang, Wei-xiao Ji, Sheng-shi Li, Shi-shen Yan, Ping Li, Pei-ji Wang. Functionalized Thallium Antimony Films as Excellent Candidates for Large-Gap Quantum Spin Hall Insulator. Scientific Reports, vol. 6, Article number: 21351 (2016)
2. Shevelkov A.V. Chemical aspects of thermoelectric materials production // Achievements in Chemistry. 2008. v. 77. № 1. p.3–21. (in Russian)
3. Değer D., Ulutaş K., Yildirim S., Kalkan N. Relaxation Spectrum Of The TlSbSe₂ thin films // Physica B-Condensed Matter, 2009, v.404, pp.5231-5233
4. Ereemeev S.V., Bihlmayer G., Vergniory M., Koroteev Y.M. et al. Ab initio electronic structure of thallium-based topological insulators// Phys. Rev.B, 2011, v.83, pp.205129-1-8
5. Ereemeev S.V., Koroteev Yu.M., Chulkov E.V. Ternary thallium-based semimetal chalcogenides Tl-V-VI₂ as a new class of three- dimensional topological insulators // Letters in ZhETF, 2010, vol. 91, №11, pp. 664-668 (in Russian)
6. Kalkan N., Yildirim S., Ulutas K., Deger D. Electrical switching in TlSbSe₂ chalcogenide semiconductors // J.Elect.Mat, 2008, v.37, pp.157-160
7. Syrbu N.N., Dorogan V.V., Nemerenco L.L., Vieru T.S. Optical properties of Tl₃SbS₃ acousto-optic crystals // Opt.Com., 2006, v.259, pp.744-750
8. Binary alloy phase diagrams, Ed. T.B. Massalski, second edition. ASM International, Materials park, Ohio, 1990, v.3, 3589p.
9. Phase diagrams of binary metallic systems. Handbook. Ed. Lyakisheva N. P. M.: machine building, vol. 1, 1996, 992 p. (in Russian)
10. Kundys E., Terpilowski J., Josiak J. Thermodynamic properties of liquid metal solutions in the Sb-Tl system // Acch.Hutnictwa, 1962, 7, №1, 39-46. (in Polish)
11. Nozaki T., Nakamura J., Shimoji M., Niwa K. Thermodynamic properties of liquid thallium-antimony system // Ber.Bensenges. Phys.Chem., 1964, 68, №6, 568-571.
12. Witting F.E., Gehring E. Heat of mixing of antimony with B-metals. II. The systems with indium and thallium. // Ber. Bensenges. Phys. Chem., 1967, 71, No. 1, 29-34.(in German)
13. Predel B., Schwermann W. Phase equilibria and thermodynamic analysis of the system antimony-thallium // Z.Naturforsch., 1970, 25a, N6, p.877-886 (in German)
14. Babanly M.B, Yusibov Yu.A. Electrochemical methods in the thermodynamics of inorganic systems. Baku, ELM, 2011, 306p. (in Russian)
15. Suganuma R. Study on some Tl base alloys with reference to their electronic structure // J.Phys.Soc., Japan, 1960, 15, №9, 1395-1409.

TI-Sb SİSTEMİNDƏ ARALIQ FAZALARIN TERMODİNAMİK XÜSUSİYYƏTLƏRİ

Y.İ.CƏFƏROV, S.B.İZZƏTLİ, E.X.NAĞİYEVA

XÜLASƏ

Tl-Sb sistemlərinin faza tarazlığı və termodinamik xüsusiyyətləri DTA, RFA metodları və EHQ ölçmə üsulundan istifadə etməklə müəyyən edilmişdir. EHQ ölçmələrinin məlumatlarına əsasən, ərintilərdəki talliumun nisbi molyar funksiyaları, əmələgəlmənin standart termodinamik funksiyaları, həmçinin Tl₃Sb və γ intermetalik fazaların standart entropiyaları hesablanmışdır.

Açar sözlər: termodinamika, EHQ, ərinti, tallium, stibium, Tl-Sb sistemləri

**THERMODYNAMIC PROPERTIES
OF INTERMEDIATE PHASES IN THE SYSTEM Tl-Sb**

Y.I.JAFAROV, S.B.IZZETLI, E.X.NAQIEVA

SUMMARY

The phase equilibria and thermodynamic properties of the Tl-Sb system have been studied by DTA, X-ray analysis and electromotive force measurements of concentration chains relative to the thallium electrodes. The relative partial molar functions of thallium in alloys, the standard thermodynamic functions of formation and the standard entropies of the Tl_3Sb and γ intermetallic phases have been calculated using the EMF measurement results.

Key words: thermodynamics, EMF, alloy, thallium, antimony, Tl-Sb systems