

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. акад. М.НАГИЕВА**

---

*На правах рукописи*

**ТУРАН МИРЗАЛЫ ГЫЗЫ ГАСАНЛЫ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
ТЕЛЛУРИДОВ ТАЛЛИЯ– ГАДОЛИНИЯ (ТЕРБИЯ) И  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность: **2303.01 – Неорганическая химия**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии по химии

**БАКУ – 2018**

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории "Неорганическое материаловедение" при кафедре общей и неорганической химии Бакинского Государственного Университета

**Научные руководители:**

член-корр.НАНА, д.х.н., профессор  
д.х.н., профессор

**Магомед Бабанлы**  
**Фуад Садыгов**

**Официальные оппоненты:**

д.х.н., профессор  
д.х.н., доцент

**Минира Агагусейнова**  
**Дильбяр Аждарова**

**Ведущая организация:**

Азербайджанский Технический Университет, кафедра химии.

Защита диссертации состоится “ ” \_\_\_\_\_ 2018г. в часов на заседании Диссертационного Совета Д 01.021 при Институте Катализа и Неорганической химии им. М.Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана по адресу прос. Г. Джавида, 113, Баку, AZ 1143, e-mail: [kqki@kqki.science.az](mailto:kqki@kqki.science.az)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Катализа и Неорганической химии им. М.Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Автореферат разослан “ ” \_\_\_\_\_ 2018 г.

**Ученый секретарь Диссертационного  
Совета Д 01.021, д.ф.х., с.н.с.**

**С.А. АЛИЕВА**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Постоянно возрастающие потребности человеческого общества приводят к созданию новых материалов и развитию материаловедения как науки. На сегодняшний день материаловедение представляет собой высокотехнологическую сферу деятельности и входит в перечень приоритетных направлений разработок во всех развитых странах. В современной технике широко используются самые разнообразные функциональные материалы, обладающие полупроводниковыми, фотоэлектрическими, термоэлектрическими, оптическими, магнитными свойствами, супер-ионной проводимостью и т.д., применяющиеся в виде моно- и поликристаллов, нанопленок, нанокompозитов, стекол, порошков и др.

Теллуриды тяжелых p- и f- элементов и многокомпонентные фазы на их основе относятся к перспективным материалам, обладающих многими вышеуказанными функциональными свойствами. Кроме того, согласно исследованиям последних лет, некоторые из них проявляют свойства топологических изоляторов и считаются перспективными для использования в спинтронике и квантовых вычислениях.

Таллий в силу особого положения в периодической системе элементов, в одном и том же соединении может находиться в двух степенях окисления (+1;+3) и иметь различные координационные числа. К таким соединениям относится теллурид таллия  $Tl_5Te_3$ , проявляющий термоэлектрические свойства. Благодаря особенностям кристаллической структуры, это соединение образует многочисленные тройные замещенные аналоги типов  $Tl_9MTe_6$  и  $Tl_4M'Te_3$  (M-Sb, Bi, In, Au, Ln; M'-Sn, Pb, Cu, Mo), которые относятся к числу перспективных термоэлектрических материалов с аномально низкой теплопроводностью, а среди них  $Tl_9BiTe_6$  имеет наибольший показатель термоэлектрической добротности.

Для улучшения термоэлектрических показателей соединений целесообразно усложнение их состава и кристаллической структуры. Введение в кристаллическую решетку этих соединений атомов РЗЭ может привести не только к улучшению термоэлектрических характеристик, но и придать им дополнительную функциональность, например, магнитные свойства.

Учитывая вышеизложенное, работы, посвященные исследованию фазовых равновесий в многокомпонентных системах, в част-

ности, включающих соединения – формульные или структурные аналоги, вполне актуальны, поскольку в них можно ожидать образование широких областей твердых растворов с регулируемыми свойствами.

Анализ литературных данных показывает, что фазовые равновесия в тройных системах Tl-Ln-Te практически не изучены, имеются отрывочные сведения о тройных соединениях типов  $TlLnTe_2$  и  $Tl_9LnTe_6$ , а термодинамические данные имеются только для теллуридов таллия-неодима.

**Цель работы.** Учитывая вышеизложенное, целью диссертационной работы явился поиск и получение новых теллуридов таллия-РЗЭ (Gd и Tb) и сложных фаз переменного состава на их основе на базе данных по фазовым равновесиям, кристаллохимическим и термодинамическим свойствам соответствующих систем.

Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие **конкретные задачи**:

- ✓ изучение фазовых равновесий в системах Tl-Ln-Te (Ln-Gd, Tb) в областях составов  $Tl_2Te$ - $Tl_2Te_3$ - $TlGdTe_2$  и  $Tl_2Te$ - $Tl_5Te_3$ - $Tl_9TbTe_6$  комплексом методов физико-химического анализа;
- ✓ определение областей гомогенности выявленных тройных фаз, получение в индивидуальном виде и идентификация твердых растворов с различными составами;
- ✓ установление характера физико-химического взаимодействия в некоторых системах, составленных из тройных соединений  $Tl_9LnTe_6$  и их структурных аналогов;
- ✓ определение термодинамических функций соединений GdTe,  $TlGdTe_2$  и  $Tl_9GdTe_6$  методом ЭДС.

**Научная новизна.** В работе получены следующие новые научные результаты, которые выносятся на защиту:

- Методами ДТА, РФА и СЭМ, а также измерением микротвердости получен комплекс новых взаимосогласованных данных по фазовым равновесиям в тройных системах Tl-Gd-Te и Tl-Tb-Te в областях составов  $Tl_2Te$ - $Tl_2Te_3$ - $TlGdTe_2$  и  $Tl_2Te$ - $Tl_5Te_3$ - $Tl_9TbTe_6$ . Построен ряд политермических и изотермических сечений T-x-y диаграмм, а также проекции поверхностей ликвидуса и солидуса подсистем  $Tl_2Te$ - $Tl_5Te_3$ - $Tl_9LnTe_6$ . Для подсистемы  $Tl_2Te$ - $Tl_2Te_3$ - $TlGdTe_2$  установлен характер твердофазных равновесий.

- Подтверждено существование в указанных подсистемах тройных соединений  $TlGdTe_2$ ,  $Tl_9GdTe_6$  и  $Tl_9TbTe_6$ . Показано, что все они плавятся с разложением по перитектической реакции. Установлено, что соединения  $Tl_9GdTe_6$  и  $Tl_9TbTe_6$  являются фазами переменного состава, которые имеют широкие области гомогенности, охватывающие более 90% площади концентрационных треугольников  $Tl_2Te$ - $Tl_5Te_3$ - $Tl_9LnTe_6$ .
- Установлен характер физико-химического взаимодействия в системах  $Tl_5Te_3$ - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9GdTe_6$ ,  $Tl_5Te_3$ - $Tl_9BiTe_6$ - $Tl_9TbTe_6$ ,  $Tl_5Te_3$ - $Tl_9SbTe_6$ - $Tl_9GdTe_6$  и  $Tl_5Te_3$ - $Tl_9SbTe_6$ - $Tl_9TbTe_6$ . Построен ряд поли- и изотермических сечений их фазовых диаграмм, проекции поверхностей ликвидуса и солидуса. Установлено, что все указанные системы характеризуются образованием непрерывных твердых растворов со структурой  $Tl_5Te_3$ .
- Методом ЭДС изучены термодинамические свойства соединений  $GdTe$ ,  $TlGdTe_2$  и  $Tl_9GdTe_6$ . Вычислены парциальные молярные функции  $GdTe$  и гадолиния в сплавах, а также стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии вышеуказанных соединений.

**Практическое значение.** Построенные фазовые диаграммы, полученные термодинамические и кристаллохимические характеристики фаз могут быть использованы для разработки методик и выбора условий синтеза многокомпонентных твердых растворов с заданным составом и получения их монокристаллов.

Обнаруженные в исследованных системах многокомпонентные теллуридные фазы переменного состава являются перспективными для использования как термоэлектрические и магнитные материалы.

Полученные в диссертации данные дополняют химию, термодинамику и материаловедение сложных полупроводниковых халькогенидов и могут быть включены в соответствующие справочники и банки данных. 4 статьи автора по теме диссертации включены в международные базы данных Thomson Reuters и Scopus.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 21 научных работ, в том числе 9 статей в рецензируемых научных журналах (6 за рубежом, из них 4 в журналах, входящих в базу данных Science Citation Index), 3 статьи и 9 тезисов докладов в сборниках Международных и Республиканских научных конференций.

**Апробация.** Основные результаты и положения диссертации

докладывались и обсуждались на: XII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, Lviv, Ukraine, 2013; VIII Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества", Иваново, Россия, 2014; "Biokimyəvi nəzəriyyələrin aktual problemləri" II-ci beynəlxalq konfransı, Gəncə, 2014; 1<sup>st</sup> International Scientific Conference of young scientists and specialists "The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (earth, technical and chemical)", Baku, 2014; XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV), Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015; Международная научная конференция "Полифункциональные химические материалы и технологии", г. Томск, Россия, 2015; V Международная конференция HighMatTech, Киев, Украина, 2015; VII Научно-практическая конференция "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии", Плес, Россия, 2015; "Müasir kimya və biologiyanın aktual problemləri" Beynəlxalq Konfransının materialları, Gəncə, 2015, 2016; 2<sup>nd</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Skopje, Macedonia, 2016; XI Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу, Воронеж, Россия 2016.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, а также списка использованной литературы, состоящего из 196 наименований. Содержание диссертации изложено на 158 страницах, из которых основной текст занимает 107 страниц, содержит 66 рисунков и 16 таблиц.

Диссертация выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Неорганическое материаловедение» в соответствии с планом НИР кафедры Общей и неорганической химии Бакинского Государственного Университета (Гос.регистрация №0199 AZ00383).

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, актуальность выбранной темы, научная новизна и практическое значение полученных в диссертации результатов.

**В первой главе** приведены литературные данные по фазовым равновесиям и физико-химическим свойствам систем Tl-Te, Gd-Te,

Tb-Te и Tl-Sb(Bi)-Te. В конце главы приведен обзор работ по изученности тройных халькогенидных систем с участием таллия и РЗЭ. На основании анализа вышеуказанных литературных данных обоснован выбор объектов исследования.

**Во второй главе** описана методика эксперимента: приведены характеристики использованных элементарных компонентов, методики синтеза и физико-химических исследований.

Исходные бинарные и тройные соединения исследуемых систем синтезировали сплавлением стехиометрических количеств элементарных компонентов высокой степени чистоты в графитизированных кварцевых ампулах в условиях вакуума ( $\sim 10^{-2}$  Па).

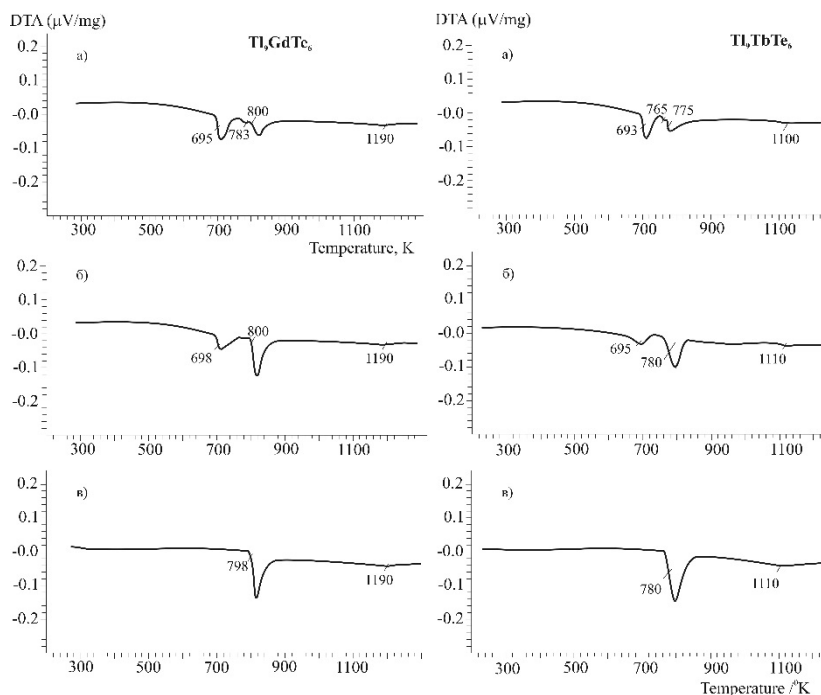
При синтезе использовали высокочистые элементарные компоненты: таллий – ТЛ-000, теллур – ТВ-3, гадолиний – ГдМ-0, тербий – Тб-0, сурьма СУ-000, висмут-ОСЧ-11-4. Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА.

Сплавы исследуемых систем готовили из предварительно синтезированных и идентифицированных исходных бинарных и тройных соединений методом сплавления в кварцевых ампулах в условиях вакуума. Снятием термограмм литых неотожженных сплавов определяли температуры солидуса, на  $20-50^{\circ}$  ниже которых их отжигали в течение длительного времени (800-1000 ч). Конкретные условия синтеза соединений и сплавов приведены в диссертации.

Исследования проводили методами ДТА (пирометры Термоскан-2 и NETZSCH 404 F1Pegasus; хромель-алюмельевые термопары), РФА (порошковые дифрактометры D2 Phaser и D8 ADVANCE фирмы Bruker,  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение), СЭМ (Field Emission Scanning Electron Microscope JEOLJSM-7600F), а также измерением микротвердости (микротвердомер ПМТ-3).

**В третьей главе** представлены разработанные методики синтеза соединений  $\text{Tl}_9\text{LnTe}_6$  (Ln-Gd, Tb) и результаты исследования фазовых равновесий в подсистемах  $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{Tl}_5\text{Te}_3-\text{Tl}_9\text{LnTe}_6$ .

На рис. 1 приведены данные ДТА образцов  $\text{Tl}_9\text{GdTe}_6$  и  $\text{Tl}_9\text{TbTe}_6$ , полученных различными способами. Как видно, полная гомогенизация этих соединений достигается при условии (в).

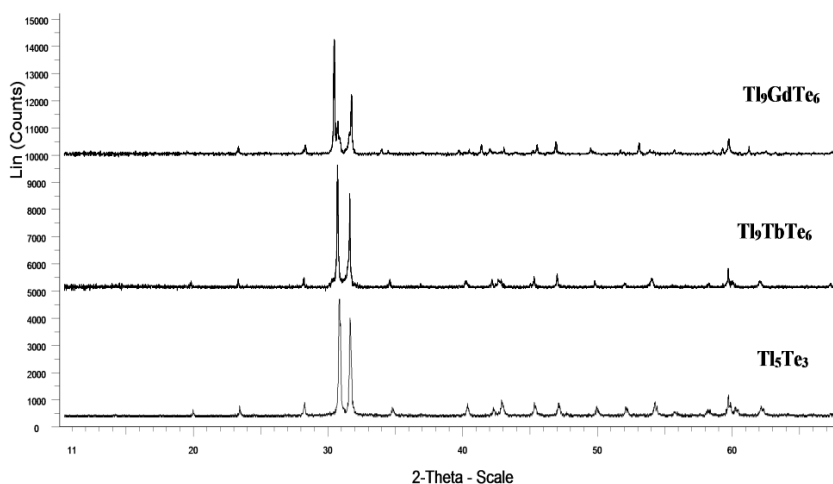


**Рис.1.** Термограммы нагревания соединений  $Tl_9GdTe_6$  и  $Tl_9TbTe_6$ : а)литые негомогенизированные сплавы; б)отжиг литых сплавов при 750К в течение 300ч; в)отжиг образцов, стертых в порошок и запрессованных в виде таблеток при 750К в течение 1000ч.

Анализ порошковых рентгенограмм исследуемых соединений показал, что они имеют дифракционную картину, идентичную с  $Tl_5Te_3$  (рис.2). Рентгенограммы были индцированы в структурном типе  $Tl_5Te_3$  и с помощью компьютерной программы TopasV3.0 определены параметры тетрагональных решеток исследуемых тройных соединений:  $a=8.870(3)$ ,  $c=13.027(10)$ ,  $z=2$  ( $Tl_9GdTe_6$ ) и  $a=8.871(10)$ ,  $c=12.973(14)$ ,  $z=2$  ( $Tl_9TbTe_6$ ).

**Фазовые равновесия в области составов  $Tl_2Te$ - $Tl_2Te_3$ - $TlGdTe_2$  системы  $Tl$ - $Gd$ - $Te$ .** Совместная обработка экспериментальных результатов позволила установить характер фазовых равновесий в области составов  $Tl_2Te$ - $Tl_5Te_3$ - $Tl_9GdTe_6$  в широком интервале температур, а в области  $Tl_2Te$ - $Tl_2Te_3$ - $TlGdTe_2$  по разрезам  $TlTe$ - $Tl_9GdTe_6$ ,  $TlTe$ - $TlGdTe_2$  и в твердом состоянии.





**Рис.2** Порошковые рентгенограммы соединений  $Tl_9TbTe_6$ ,  $Tl_9GdTe_6$  и  $Tl_5Te_3$ .

В табл.1 представлены результаты ДТА, рентгеновского анализа и измерений микротвердости сплавов по разрезам  $Tl_2Te$ - $Tl_9GdTe_6$  и  $Tl_5Te_3$ - $Tl_9GdTe_6$ .

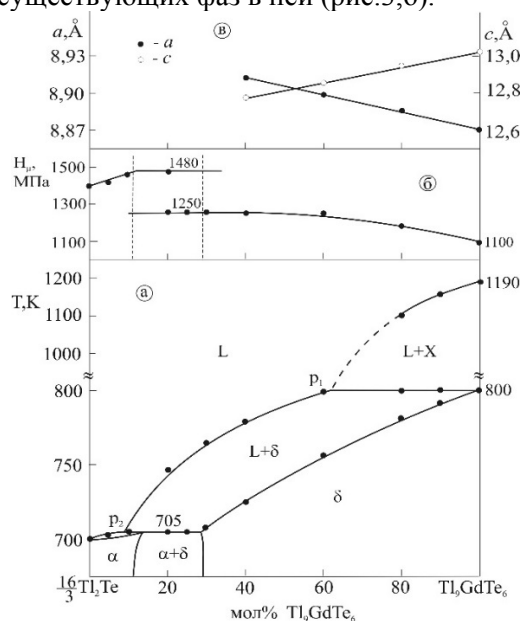
Таблица 1

Некоторые свойства фаз в системах  $Tl_2Te$ - $Tl_9GdTe_6$  и  $Tl_5Te_3$ - $Tl_9GdTe_6$

Разрез	Фаза	Термические эффекты нагрева, К	Пр. гр.	Параметры кристаллической решетки, Å	$H_v$ , МПа
$2Tl_5Te_3$ - $Tl_9GdTe_6$	$Tl_{9,8}Gd_{0,2}Te_6$	730-744	I4/mcm	$a=8.918; c=12.684$	1180
	$Tl_{9,6}Gd_{0,4}Te_6$	740-763	"-	$a=8.906; c=12.770$	1160
	$Tl_{9,4}Gd_{0,6}Te_6$	760-773	"-	$a=8.895; c=12.855$	1150
	$Tl_{9,2}Gd_{0,8}Te_6$	775-788; 1100	"-	$a=8.882; c=12.941$	1150
	$Tl_{9,1}Gd_{0,9}Te_6$	785-793; 1150	"-	-	-
$5Tl_2Te$ - $Tl_9GdTe_6$	$Tl_{9,9}Gd_{0,1}Te_{5,1}$	705	-	-	1460
	$Tl_{9,8}Gd_{0,2}Te_{5,2}$	705-747	-	-	1250; 1480
	$Tl_{9,7}Gd_{0,3}Te_{5,3}$	708-762	-	-	-
	$Tl_{9,6}Gd_{0,4}Te_{5,4}$	725-780	"-	$a=8.912; c=12.773$	1240
	$Tl_{9,4}Gd_{0,6}Te_{5,6}$	755-800	"-	$a=8.897; c=12.858$	1230
	$Tl_{9,2}Gd_{0,8}Te_{5,8}$	780-800; 1100	"-	$a=8.885; c=12.946$	1180
	$Tl_{9,1}Gd_{0,9}Te_{5,9}$	790-800; 1160	"-	-	-

**Система  $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$**  (рис.3) неквазибинарна в силу перитектического характера плавления  $Tl_9GdTe_6$ , но квазибинарна ниже перитектической горизонтали при 800 К. Фазовая диаграмма характеризуется образованием широкой области твердых растворов ( $\delta$ ) со структурой  $Tl_5Te_3$ . Ликвидус состоит из трех кривых, отвечающих первичной кристаллизации  $\alpha$ - и  $\delta$ - фаз на основе  $Tl_2Te$  и  $Tl_9GdTe_6$ , соответственно, а также тугоплавкой X-фазы, предположительно  $TlGdTe_2$ . Горизонталы при 705 и 800 К отвечают перитектическим равновесиям  $L+\delta\leftrightarrow\alpha$  и  $L+X\leftrightarrow\delta$ .

Значения микротвердости исходных соединений несколько повышаются в пределах областей гомогенности  $\alpha$ - и  $\delta$ - фаз, а в двухфазной области  $\alpha+\delta$  остаются постоянными, что связано с постоянством составов сосуществующих фаз в ней (рис.3,б).

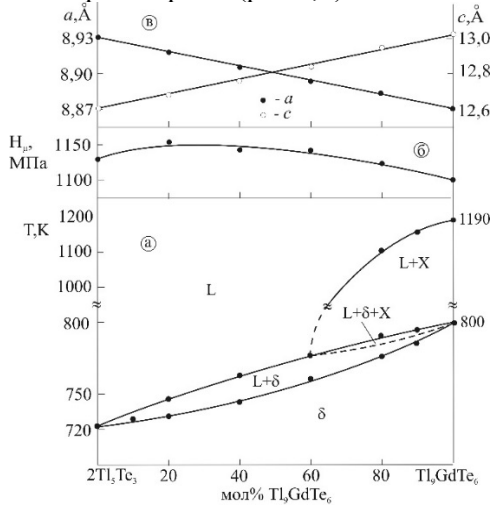


**Рис.3** Фазовая диаграмма (а), зависимости микротвердости (б) и параметров кристаллической решетки (в) сплавов системы  $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$

**Система  $2Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$** , также неквазибинарна, но ниже солидуса стабильна и характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов ( $\delta$ ). В области составов 0-60 мол%  $Tl_9GdTe_6$  из расплавов первично кристаллизуются  $\delta$ -твердые растворы, а в области более богатой  $Tl_9GdTe_6$  - фаза X. Согласно правилу фаз

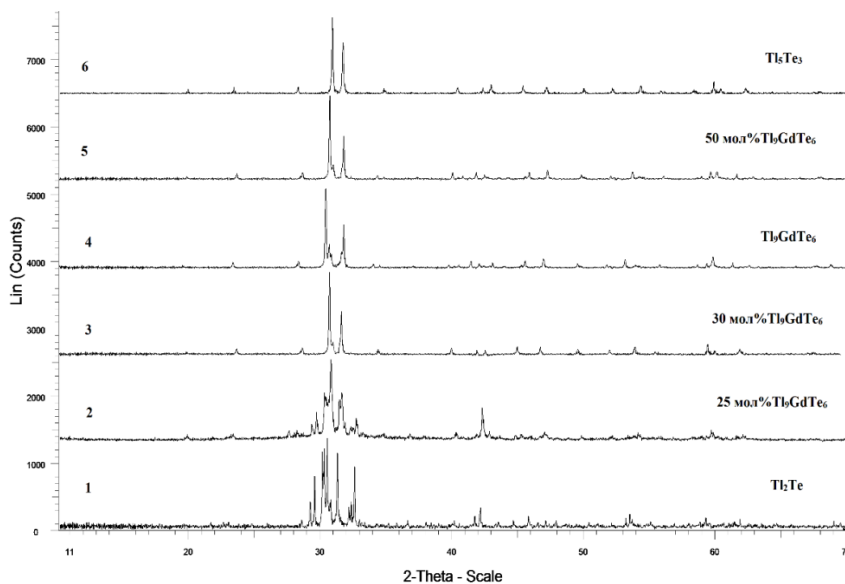
Гиббса, на фазовой диаграмме в результате моновариантной перитектической реакции  $L+X \leftrightarrow \delta$  в области составов 60-100 мол%  $Tl_9GdTe_6$  ниже 800 К должна формироваться трехфазная область  $L+X+\delta$ . Однако это поле экспериментально не зафиксировано из-за узкого температурного интервала и отмечено пунктирной линией (рис 4,а).

Диаграммы зависимости микротвердости от состава для системы  $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$  характеризуется одной кривой с пологим максимумом, что характерно для систем с неограниченными твердыми растворами (рис.4,б).

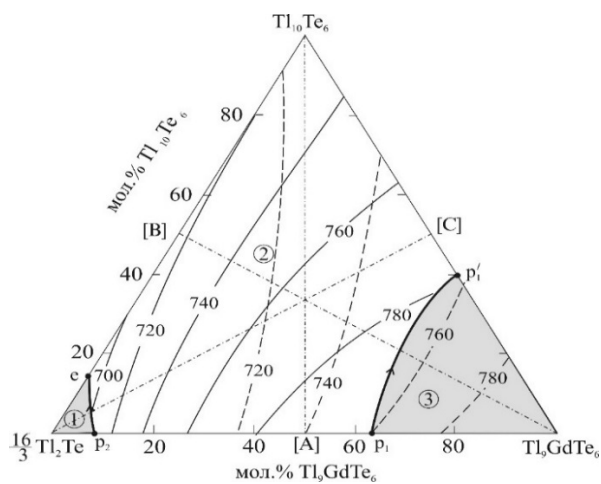


**Рис.4** Фазовая диаграмма (а), зависимости микротвердости (б) и параметров кристаллической решетки (в) сплавов системы  $2Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ .

Данные РФА (рис.5,) подтверждают фазовые диаграммы вышеуказанных систем. В системе  $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$  (дифрактограммы 1-4) сплавы составов  $\geq 30$  мол%  $Tl_9GdTe_6$  однофазны и имеют дифрактограммы (3) типа  $Tl_5Te_3$ , а сплав состава 25 мол%  $Tl_9GdTe_6$  (2) двухфазный и наряду с  $\delta$ -фазой содержит слабые рефлексы  $\alpha$ -фазы. В системе же  $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$  (дифрактограммы 4-6) исходные соединения и промежуточные сплавы имеют идентичные дифракционные картины с некоторым смещением рефлексов. Для примера приведена дифрактограмма сплава состава 50 мол%  $Tl_9GdTe_6$ . Зависимости параметров кристаллических решеток твердых растворов подчиняются правилу Вегарда (рис.3,в и 4,в).



**Рис.5.** Порошковые рентгенограммы сплавов систем  $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6$  (№№1-4) и  $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$  (№№4-6). 1-  $Tl_2Te$ ; 2- 25мол%  $Tl_9GdTe_6$ ; 3- 30мол%  $Tl_9GdTe_6$ ; 4-  $Tl_9GdTe_6$ ; 5-50мол%  $Tl_9GdTe_6$ ; 6-  $Tl_5Te_3$ .



**Рис.6** Проекция поверхностей ликвидуса (сплошные линии) и солидуса (пунктиры) системы  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ . Поля первичной кристаллизации: 1- $\alpha$ ; 2- $\delta$ ; 3-Х-фаза. Прямые "точка-пунктир" – изученные разрезы.

**Поверхности ликвидуса и солидуса.** Ликвидус состоит из трех полей, отвечающих первичной кристаллизации  $\alpha$ -,  $\delta$ - и X-фаз (рис.6). Кривые  $p_2e$  и  $p_1p_1'$ , разграничивающие эти поля, отвечают моновариантным перитектическим равновесиям  $L+\delta\leftrightarrow\alpha$  и  $L+X\leftrightarrow\delta$ . Поверхность солидуса состоит из двух поверхностей, соответствующих завершению кристаллизации  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз.

В диссертации представлены и обсуждены ряд политермических разрезов и изотермические сечения при 300, 740 и 760 К фазовой диаграммы системы  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ .

Качественно аналогичный характер фазовых равновесий наблюдается и в системе  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9TbTe_6$  (подраздел 3.4).

**В четвертой главе** приведены результаты по фазовым равновесиям в системах  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9GdTe_6(Tl_9TbTe_6)$  и  $Tl_5Te_3-Tl_9SbTe_6-Tl_9GdTe_6(Tl_9TbTe_6)$ .

**Система  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9GdTe_6$ .** В табл.2 приведены некоторые свойства фаз в граничной системе  $Tl_9GdTe_6-Tl_9BiTe_6$ .

Система  $Tl_9GdTe_6-Tl_9BiTe_6$  характеризуется образованием непрерывных твердых растворов (рис.7,а).

Графики зависимостей микротвердости и параметров решетки от состава (рис.7,б,в) подтверждают фазовую диаграмму.

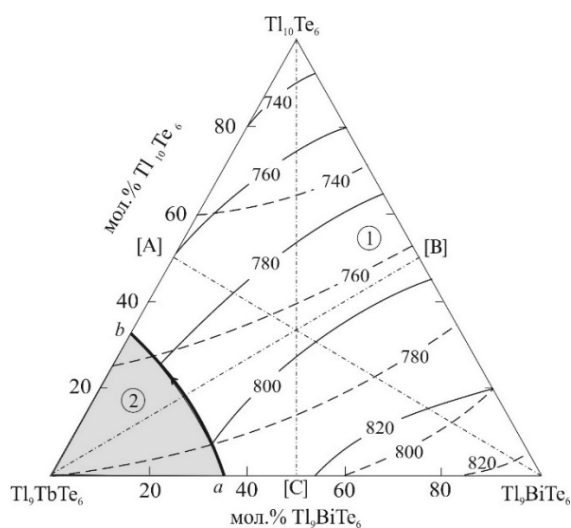
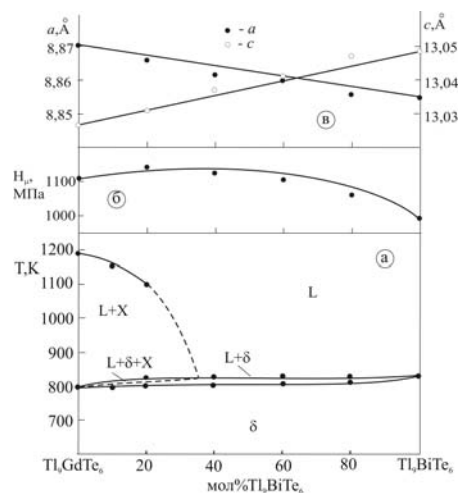
Таблица 2

Некоторые свойства исходных соединений и твердых растворов в системе  $Tl_9GdTe_6-Tl_9BiTe_6$

Фаза	Термические эффекты нагревания, К	Параметры тетрагональной решетки, Å		$H_v$ , МПа
		$a$	$c$	
$Tl_9GdTe_6$	780; 1110	8,871	12,973	1100
$Tl_9Bi_{0,2}Gd_{0,8}Te_6$	800-820; 1100	8.866	13.031	1140
$Tl_9Bi_{0,4}Gd_{0,6}Te_6$	805-824	8.862	13.037	1120
$Tl_9Bi_{0,6}Gd_{0,4}Te_6$	810-825	8.860	13.041	1090
$Tl_9Bi_{0,8}Gd_{0,2}Te_6$	815-826	8.856	13.047	1060
$Tl_9BiTe_6$	830	8,855	13,048	980

**Поверхность ликвидуса и солидуса системы  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$ .** Проекция T-x-y диаграммы системы  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  состоит из двух полей, отвечающих первичной кристаллизации X-фазы и  $\delta$ -твердых растворов, разграниченных кривой  $ab$  перитектического равновесия  $L+X\leftrightarrow\delta$  (рис.8).

**Рис.7** Фазовая диаграмма (а), зависимости микротвердости (б) и параметров кристаллической решетки (в) сплавов системы  $Tl_9GdTe_6-Tl_9BiTe_6$ .



**Рис.8.** Проекция поверхностей ликвидуса (сплошные линии) и солидуса (пунктиры) системы  $Tl_5Te_3-Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$ . Поля первичной кристаллизации: 1- $\delta$ ; 2-X-фаза. Точечные прямые - изученные политермические разрезы.

Качественно аналогичный характер фазовых равновесий наблюдается в системах  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  и  $Tl_5Te_3-Tl_9SbTe_6-Tl_9GdTe_6(Tl_9TbTe_6)$ .

**В пятой главе** приведены результаты термодинамического исследования систем Gd-Te и Tl-Gd-Te методом ЭДС. В начале главы изложены сущность метода ЭДС, его достоинства и недостатки, требования к проведению эксперимента, рассмотрены критерии применения твердых и жидких электролитов.

Для термодинамического исследования систем Gd-Te и Tl-Gd-Te были составлены концентрационные цепи типов (1) и (2) соответственно:

(-) Gd (тв.) |глицерин + KCl + GdCl<sub>3</sub>| (Gd в сплаве) (тв.) (+) (1)  
 (-) GdTe (тв.) |глицерин + KCl + GdCl<sub>3</sub>| (Gd в сплаве) (тв.) (+) (2)  
 и измерены их ЭДС в интервале температур 300-430 К. Методика эксперимента подробно описана в диссертации.

Для расчета термодинамических функций фаз в исследуемых системах результаты измерений ЭДС были обработаны методом наименьших квадратов в приближении линейной зависимости ЭДС от температуры и представлены в виде уравнений типа:

$$E = a + bT \pm t \left[ \frac{S_E^2}{n} + S_b^2 (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

где n – число пар значений E и T; S<sub>E</sub> и S<sub>b</sub> – дисперсии отдельных измерений ЭДС и коэффициента b, соответственно,  $\bar{T}$  – средняя абсолютная температура, t – критерий Стюдента. При доверительном уровне 95% и числе экспериментальных точек n ≥ 20 критерий Стюдента t ≤ 2.

Из уравнений (3) с помощью выражений

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_i &= -zFE \\ \Delta \bar{S}_i &= zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = zFb \\ \Delta \bar{H}_i &= -zF \left[ E - T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -zFa \end{aligned}$$

вычислены относительные парциальные термодинамические функции потенциалобразующего компонента (Gd или GdTe) в исследуемых сплавах при 298К. Из данных измерений ЭДС цепей типа (1) для соединения GdTe получено линейное уравнение

$$E, \text{ мВ} = 991,5 - 0,089T \pm 2 \left[ \frac{0,80}{24} + 2,6 \cdot 10^{-5} (T - 362,5)^2 \right]^{1/2}$$

из которого вычислены относительные парциальные термодина-

мические функции Gd в соединении GdTe

$$\Delta \bar{G}_{\text{Gd}} = -279,3 \pm 0,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Gd}} = -287,3 \pm 1,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Gd}} = -26,7 \pm 4,3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$$

Согласно фазовой диаграмме системы Gd-Te, эти величины являются термодинамическими функциями потенциалобразующей реакции  $\text{Gd(тв.)} + \text{Gd}_2\text{Te}_3(\text{тв.}) = 3\text{GdTe(тв.)}$

На основании этой реакции получены следующие значения стандартных интегральных термодинамических функций GdTe

$$\Delta_f G^0(298\text{K}) = -403,3 \pm 8,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^0(298\text{K}) = -404,4 \pm 7,9 \text{ кДж/моль}$$

$$S^0(298\text{K}) = 113,7 \pm 4,1 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$$

Таблица 3

Температурные зависимости ЭДС цепей типа (2) для сплавов системы Tl-Gd-Te в интервале температур 300-430K

№	Фазовая область	$E, \text{mV} = a + bT \pm 2[S_E^2/n + S_b^2(T - \bar{T})]^{1/2}$
1	$\delta(\text{Tl}_{9,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Te}_6)$	$752.3 + 0.212T \pm 2\left[\frac{1.0}{30} + 1.7 \cdot 10^{-5}(T - 376.9)^2\right]^{1/2}$
2	$\delta(\text{Tl}_{9,6}\text{Gd}_{0,4}\text{Te}_6)$	$711.0 + 0.163T \pm 2\left[\frac{0.9}{30} + 1.6 \cdot 10^{-5}(T - 376.9)^2\right]^{1/2}$
3	$\delta(\text{Tl}_{9,4}\text{Gd}_{0,6}\text{Te}_6)$	$684.8 + 0.120T \pm 2\left[\frac{1.2}{30} + 2.1 \cdot 10^{-5}(T - 376.9)^2\right]^{1/2}$
4	$\delta(\text{Tl}_{9,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Te}_6)$	$664.4 + 0.098T \pm 2\left[\frac{1.0}{30} + 1.6 \cdot 10^{-5}(T - 376.9)^2\right]^{1/2}$
5	$\delta(\text{Tl}_9\text{GdTe}_6)$	$643.1 + 0.090T \pm 2\left[\frac{0.9}{30} + 1.5 \cdot 10^{-5}(T - 376.9)^2\right]^{1/2}$
6	$\text{Tl}_2\text{Te}_3 + \text{TlTe} + \text{TlGdTe}_2$	$669.5 + 0.062T \pm 2\left[\frac{0.6}{30} + 9.7 \cdot 10^{-6}(T - 375.5)^2\right]^{1/2}$
7	$\text{TlTe} + \text{Tl}_9\text{GdTe}_6 + \text{TlGdTe}_2$	$628.4 + 0.087T \pm 2\left[\frac{1.0}{30} + 1.5 \cdot 10^{-5}(T - 375.5)^2\right]^{1/2}$

Эти данные были использованы при расчете термодинамических функций теллуридов таллия-гадолиния.



В табл.3 приведены температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (2) для сплавов системы Tl-Gd-Te. Из этих уравнений вычислены парциальные термодинамические функции GdTe в сплавах Tl-Gd-Te при 298К. Комбинированием полученных данных с парциальными молярными функциями Gd в GdTe вычислены парциальные термодинамические функции Gd (табл.4).

Таблица 4

Парциальные термодинамические функции Gd в сплавах системы Tl-Gd-Te при 298 К

На рис.9 приведены графики концентрационной зависимости парциальных молярных функций гадолиния по разрезу  $2Tl_5Te_3-$

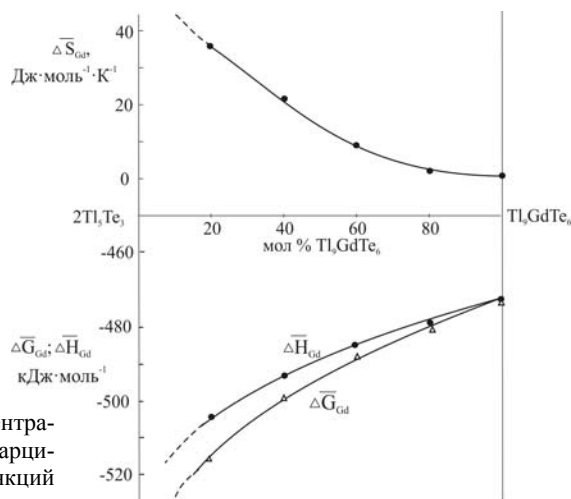
Фазовая область	$-\overline{\Delta G}_{Gd}$	$-\overline{\Delta H}_{Gd}$	$\overline{\Delta S}_{Gd}$
	кДж/моль		Дж/(моль·К)
$\delta(Tl_{9,8}Gd_{0,2}Te_6)$	515.34±0.52	504.75±2.11	35.52±5.40
$\delta(Tl_{9,6}Gd_{0,4}Te_6)$	499.19±0.51	492.81±1.98	21.40±5.31
$\delta(Tl_{9,4}Gd_{0,6}Te_6)$	487.83±0.54	485.21±2.10	8.79±5.64
$\delta(Tl_{9,2}Gd_{0,8}Te_6)$	480.08±0.51	479.33±2.00	2.52±5.35
$\delta(Tl_9GdTe_6)$	473.25±0.50	473.14±1.92	0.37±5.26
$Tl_2Te_3+TlTe+TlGdTe_2$	478.43±0.46	480.81±1.78	-7.98±4.80
$TlTe+Tl_9GdTe_6+TlGdTe_2$	468.71±0.50	468.89±1.95	-1.60±5.26

$Tl_9GdTe_6$ . Как видно, все три парциальные молярные величины являются непрерывными функциями состава. Подобная картина характерна для систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов.

Расчет интегральных термодинамических функций соединения  $Tl_9GdTe_6$  и твердых растворов  $Tl_{10-x}Gd_xTe_6$  проводили графическим интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема

$$\Delta Z^0(\delta\text{-фаза}) = (1-x) \left[ \int_{x_1}^{x_2} \frac{\overline{\Delta Z}_{Gd}}{(1-x)^2} dx + \Delta Z^0[Tl_3Te_2] \right] \quad (4)$$

по лучевому разрезу Gd-[ $Tl_3Te_2$ ]. Сплав состава [ $Tl_3Te_2$ ] является двухфазной смесью  $Tl_5Te_3+TlTe$ . В уравнении (4) x- мольные доли гадолиния,  $\Delta Z^0[Tl_3Te_2]$  - стандартные термодинамические функции гетерогенного сплава  $Tl_5Te_3 + TlTe$  в расчете на 1г-ат. Результаты расчетов приведены в табл.5



**Рис.9.** Графики концентрационной зависимости парциальных молярных функций гадолиния по разрезу  $2Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$ .

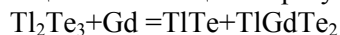
Таблица 5

Стандартные интегральные термодинамические функции тройных соединений системы Tl-Gd-Te

Соединение	$-\Delta_f G^0(298K)$	$-\Delta_f H^0(298K)$	$S^0(298K),$
	кДж/моль		Дж/(моль·К)
$Tl_9GdTe_6$	$862.8 \pm 3.7$	$866.3 \pm 6.3$	$933 \pm 20$
	$*834 \pm 12$	$*821 \pm 25$	$*975 \pm 72$
$TlGdTe_2$	$524.7 \pm 1.7$	$526.9 \pm 3.2$	$227 \pm 10$

Стандартные интегральные термодинамические функции соединения  $TlGdTe_2$  (табл.5) рассчитали методом потенциалобразующих реакций по данным измерений ЭДС в трехфазной области  $Tl_2Te_3 + TlTe + TlGdTe_2$  (табл.4).

Значения ПТФ гадолиния в этой фазовой области являются термодинамическими функциями потенциалобразующей реакции:



Согласно этой реакции, интегральные термодинамические функции образования  $TlGdTe_2$  вычислены по выражению

$$\Delta_f Z^0(TlGdTe_2) = \Delta \bar{Z}_{Gd} + \Delta_f Z^0(Tl_2Te_3) - \Delta_f Z^0(TlTe) \quad (5)$$

( $Z \equiv G, H$ ), а стандартная энтропия – по

$$S^0(\text{TlGdTe}_6) = \overline{\Delta S}_{\text{Gd}} + S^0(\text{Gd}) + S^0(\text{Tl}_2\text{Te}_3) - S^0(\text{TlTe}) \quad (6)$$

При расчетах наряду с собственными экспериментальными данными (табл.4) использовали термодинамические данные для соединений TlTe и Tl<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, а также значение стандартной энтропии Gd.

В табл.5 звездочкой представлены стандартные интегральные термодинамические функции Tl<sub>9</sub>GdTe<sub>6</sub>, рассчитанные из данных измерений ЭДС в трехфазной области TlTe+Tl<sub>9</sub>GdTe<sub>6</sub>+TlGdTe<sub>2</sub> (табл.4).

При расчетах интегральных термодинамических функций погрешности находили методом накопления ошибок.

Сопоставление стандартных термодинамических функций образования и стандартных энтропий соединения Tl<sub>9</sub>GdTe<sub>6</sub>, полученных двумя независимыми путями показывает, что они отличаются не более чем на 5%. Мы считаем, что предпочтение следует отдать данным, полученным путем интегрирования Гиббса-Дюгема в связи с низкой погрешностью. Относительно высокие погрешности данных, полученных методом потенциалобразующих реакций, связаны с тем, что при расчетах конечные данные получены как разность значений термодинамических функций, а погрешности при этом суммируются.

В конце пятой главы проведен термодинамический расчет и аналитическое моделирование высокотемпературной части систем Tl<sub>2</sub>Te-Gd<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и Tl<sub>2</sub>Te-GdTe на основе ограниченного количества экспериментальных данных с помощью программы OriginLab2015. Показано, что расчетные данные хорошо коррелируют с экспериментальными результатами для низкотемпературной части фазовых диаграмм этих систем.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основании результатов физико-химических исследований, проведенных методами ДТА, РФА, СЭМ и ЭДС, а также измерением микротвердости получен комплекс новых взаимосогласованных данных по фазовым равновесиям в тройных системах Tl-Gd-Te и Tl-Tb-Te в областях составов Tl<sub>2</sub>Te-Tl<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-TlGdTe<sub>2</sub> и Tl<sub>2</sub>Te-Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub>-Tl<sub>9</sub>TbTe<sub>6</sub> в широком температурном интервале (T=300÷1300K). Построен ряд политермических и изотермических сечений T-x-y диаграмм, а также проекции по-

- верхностей ликвидуса и солидуса подсистем  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6$ . Для подсистемы  $Tl_2Te-Tl_2Te_3-TlGdTe_2$  впервые получена картина твердофазных равновесий при 300 К.
2. В исследованных системах подтверждены тройные соединения  $TlGdTe_2$ ,  $Tl_9GdTe_6$  и  $Tl_9TbTe_6$ . Установлено, что они плавятся с разложением по перитектическим реакциям при 1230, 798 и 780 К. Индексированием порошковых рентгенограмм с помощью компьютерного обеспечения Topas V3.0 показано,  $TlGdTe_2$  кристаллизуется в гексагональной (Пр.гр.  $R\bar{3}m$ ,  $a=4.437(2)$ ,  $c=24.262(12)$  Å), а  $Tl_9GdTe_6$  и  $Tl_9TbTe_6$  в тетрагональной структуре типа  $Tl_5Te_3$  (Пр.гр.  $I4/mcm$ ) с параметрами решетки:  $a=8.870(3)$ ,  $c=13.027(10)$ ,  $z=4$  и  $a=8.871(10)$ ,  $c=12.973(14)$  Å,  $z=4$ , соответственно.
  3. Установлено, что соединения  $Tl_9GdTe_6$  и  $Tl_9TbTe_6$  являются фазами переменного состава и образуют непрерывные ряды твердых растворов ( $\delta$ -фаза) с  $Tl_5Te_3$ . Области гомогенности  $\delta$ -фаз значительно выходят за пределы разрезов  $Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6$  и охватывают более 90% площади концентрационных треугольников  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6$ .
  4. С целью получения многокомпонентных твердых растворов-потенциальных термоэлектрических материалов с аномально низкой теплопроводностью изучены фазовые равновесия в системах  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9GdTe_6$ ,  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$ ,  $Tl_5Te_3-Tl_9SbTe_6-Tl_9GdTe_6$  и  $Tl_5Te_3-Tl_9SbTe_6-Tl_9TbTe_6$ . Построены проекции поверхностей ликвидуса и солидуса этих систем, ряд политермических и изотермических сечений их фазовых диаграмм, а также графики концентрационных зависимостей параметров кристаллической решетки и микротвердости. Показано, что все указанные системы характеризуются образованием непрерывных твердых растворов со структурой  $Tl_5Te_3$ , но в целом не квазитройные в силу инконгруэнтного характера плавления соединений  $Tl_9LnTe_6$ .
  5. Методом ЭДС с использованием двух различных электродов сравнения впервые изучены термодинамические свойства соединений  $GdTe$ ,  $TlGdTe_2$  и  $Tl_9GdTe_6$ . Вычислены парциальные молярные функции  $GdTe$  и гадолиния в некоторых фазовых областях тройной системы  $Tl-Gd-Te$ . На основании

диаграмм твердофазных равновесий установлены потенциалобразующие реакции, с использованием которых вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии монотеллурида гадолиния, а также тройных соединений  $TlGdTe_2$  и  $Tl_9GdTe_6$ .

6. Проведен расчет, термодинамический анализ и аналитическое моделирование высокотемпературной части фазовых диаграмм систем  $Tl_2Te-Gd_2Te_3$  и  $Tl_2Te-GdTe$  с использованием ограниченного количества экспериментальных данных с помощью компьютерной программы OriginLab2015. Показано, что расчетные данные хорошо коррелируют с экспериментальными результатами для низкотемпературной части фазовых диаграмм этих систем.

**Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих работах:**

1. Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Бабанлы Д.М. Физико-химическое исследование некоторых систем типа  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9LnTe_6$  / X Международное Курнаковское Собрание по физико-химическому анализу, том 1, Самара, 2013, с.341-344
2. Гасанлы Т.М., Имамалиева С.З., Зейналова Г.С., Бабанлы М.Б. Фазовые диаграммы и кристаллизация твердых растворов в системе  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9LnTe_6$  ( $Ln=Tb, Dy$ ) / VIII Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества", Россия, Иваново, 2014, с.140-141
3. Гасанлы Т.М., Зейналова Г.С., Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М. Фазовые равновесия в системе  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  и некоторые свойства твердых растворов / Műasir Biologiya və Kimyanın aktual problemləri, II hissə, Gəncə, 2014, səh.54-58
4. Gasanly T.M., İmamaliyeva S.Z. Phase equilibria in  $Tl_5Te_3-Tl_9SbTe_6-Tl_9LnTe_6$  ( $Ln=Sm, Gd$ ) systems and some properties of solid solutions / 1<sup>st</sup> International Scientific Conference of young scientists and specialists "The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (earth, thechnical and chemical)", Baku, 2014, p. 414-415
5. İmamaliyeva 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
6. İmamaliyeva S.Z., Gasanly T.M., Sadygov F.M., Babanly M.B. Phase diagram of the  $Tl_2Te-Tl_9TbTe_6$  system / Azerbaijan Chemical Journal, 2015, №3, p.93-97
  7. İmamaliyeva S.Z., Gasanly T.M., Mehdiyeva I.F. Sadygov F.M. Fabrication and some properties of solid solutions in the  $Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6$  system, XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV) / Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015, p.358
  8. Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Амирасланов И.Р., Шукюрова Г.М., Садыгов Ф.М. Новые фазы переменного состава в системе  $Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$  / Международная научная конференция "Полифункциональные химические материалы и технологии", Томск, Россия, 2015, с.92-95
  9. İmamaliyeva S.Z., Gasanly T.M., Sadygov F.M., Babanly M.B. Phase equilibria in the  $Tl_2Te-Tl_9GdTe_6-Tl_9SbTe_6$  system / V International Conference HighMatTech, Kiev, Ukraine, 2015, p.49
  10. Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б., Изучение области гомогенности и термодинамических свойств  $Tl_9GdTe_6$  методом ЭДС / VII Международная научная конференция "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии", Плес, Россия, 2015, с.117
  11. Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Зломанов В.П., Садыгов Ф.М. Фазообразование и кристаллизация твердых растворов в системе  $Tl_9Bi_{1-x}Gd_xTe_6$  / Műasir Biologiya və Kimyanın aktual problemləri, II-ci Elmi-praktik Konfransının materialları, Gəncə, 2015, s.41-43
  12. İmamaliyeva S.Z., Gasanly T.M., Mehdiyeva I.F., Sadygov F.M., Babanly M.B. Phase relations in the  $Tl_5Te_3-Tl_2Te-Tl_9LnTe_6$  (Ln-Gd, Tb) systems and some properties of solid solutions / II International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Macedonia, 2016, p.241
  13. İmamaliyeva S.Z., Gasanly T.M., Makhmudova M.A., Babanly M.B. Phase relations in the  $Tl_9TbTe_6-Tl_9BiTe_6$  system and some properties of solid solutions / American Chemical Science Journal, 2016, v.10, pp.1-6
  14. Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б. Твердофазные равновесия в системе  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9TbTe_6$  и

- термодинамические свойства  $Tl_9TbTe_6$  / XI Международное Курнаковское Собрание по Физико-Химическому Анализу, Воронеж, 2016, с.136-138
15. Гасанлы Т.М., Мехдиева И.Ф., Зломанов В.П., Имамалиева С.З., Физико-химическое взаимодействие в системе  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9TbTe_6$  / *Müasir Kimya və Biologiyanın aktual problemləri, I-ci hissə, Beynəlxalq Konfrans materialları, Gəncə*, 2016, s.31-34
  16. İmamaliyeva S.Z., Gasanly T.M., Gasymov V.A., Babanly M.B. Phase equilibria and some properties of solid solutions in the  $Tl_5Te_3-Tl_9SbTe_6-Tl_9GdTe_6$  system / *Acta Chimica Slovenia*, 2017, v.64, p.221–226
  17. Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Зломанов В.П., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9TbTe_6$  / *Неорганические Материалы*, 2017, т.53, №4, с.354-361
  18. Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Зломанов В.П., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе  $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6$  / *Неорганические Материалы*, 2017, т.53, №7 с.701-705
  19. İmamaliyeva S.Z., Gasanly T.M., Amiraslanov İ.R., Babanly M.B. Phase relations in the  $Tl_5Te_3-Tl_9SbTe_6-Tl_9TbTe_6$  system / *Chemistry and Chemical Technology* 2017, vol.11, №4, p.415-419
  20. İmamaliyeva S.Z., Gasanly T.M., Gasymov V.A., Babanly D.M., Sadygov F.M. Phase relations in  $Tl_9GdTe_6-Tl_9SbTe_6$  and  $Tl_9TbTe_6-Tl_9SbTe_6$  systems / *Chemical Problems*, 2017, №3, p.241-247
  21. İmamaliyeva S.Z., Gasanly T.M., Mahmudova M.A., Sadygov F.M. Thermodynamic properties of GdTe compound / *Azerbaijan Journal of Physics*, 2017, v.XXIII, №4, p.19-21

**TALLIUM -QADOLINIUM (TERBIUM) TELLURİDLƏRİNİN  
VƏ ONLAR ƏSASINDA BƏRK MƏHLULLARIN ALINMASININ  
FİZİKİ-KİMYƏVİ ƏSASLARI**

**XÜLASƏ**

DTA, RFA, SEM və EHQ üsulları ilə, həmçinin mikrobərqliyin ölçülməsi ilə Tl-Gd-Te və Tl-Tb-Te üçlü sistemləri müvafiq olaraq  $Tl_2Te-Tl_2Te_3-TlGdTe_2$  və  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9TbTe_6$  tərkib sahələrində kompleks tədqiq edilmişdir. Onların faza diaqramlarının bəzi poli- və izotermik kəsikləri, həmçinin likvidus səthlərinin proyeksiyaları qurulmuşdur.

Tədqiq edilən altsistemlərdə  $TlGdTe_2$ ,  $Tl_9GdTe_6$  və  $Tl_9TbTe_6$  birləşmələrinin mövcudluğu təsdiq edilmiş, onların müvafiq olaraq 1230, 798 və 780 K-də peritektik reaksiya üzrə parçalanmaqla əriməsi müəyyən edilmişdir. Ovuntu rentgenoqramları əsasında TOPAS V3.0 kompüter proqramı ilə bu birləşmələrinin kristal qəfəs tipləri və parametrləri təyin edilmişdir:  $TlGdTe_2$  –heksoqonal, F.qr.  $R\bar{3}m$ ,  $a=4.437(2)$ ,  $c=24.262(12)$  Å;  $Tl_9GdTe_6$  və  $Tl_9TbTe_6$  –  $Tl_5Te_3$ -tipli tetraqonal qəfəs, F.qr.  $I4/mcm$ ,  $a=8.870(3)$ ,  $c=13.027(10)$ ,  $z=4$ ;  $a=8.871(10)$ ,  $c=12.973(14)$  Å,  $z=4$ .

Müəyyən edilmişdir ki,  $Tl_9GdTe_6$  və  $Tl_9TbTe_6$  birləşmələri dəyişən tərkibli fazalardır və onların homogenlik sahələri  $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9LnTe_6$  qatılıq üçbucaqlarının sahələrinin 90%-dən artıq hissəsini əhatə edir.

İlk dəfə olaraq  $Tl_5Te_3-Tl_9B^VTe_6-Tl_9LnTe_6$  ( $B^V$ -Sb, Bi; Ln-Gd, Tb) sistemlərində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən edilmiş, onların T-x-y faza diaqramlarının bir sıra şaquli və üfqi kəsikləri, həmçinin likvidus və solidus səthlərinin qatılıq üçbucağı üzərinə proyeksiyaları qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, göstərilən sistemlər  $Tl_5Te_3$  tipli tetraqonal quruluşa malik fasiləsiz bərk məhlullar əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunurlar.

EHQ üsulunun iki müxtəlif modifikasiyası ilə ilk dəfə olaraq GdTe,  $TlGdTe_2$  və  $Tl_9GdTe_6$  birləşmələrinin termodinamik xassələri öyrənilmişdir. Gd-Te və Tl-Gd-Te sisteminin bəzi faza sahələrində EHQ ölçmələrinin nəticələri əsasında xəlitələrdə GdTe və qadoliniumun molyar parsial funksiyaları, həmçinin qeyd edilən birləşmələrin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları hesablanmışdır.

OriginLab 2015 kompüter proqramı ilə  $Tl_2Te-Gd_2Te_3$  və  $Tl_2Te-GdTe$  sistemlərinin faza diaqramlarının yüksəktemperaturlu hissəsinin hesablanması, termodinamik analizi və analitik modelləşdirilməsi aparılmış və alınmış nəticələrin təcrübə ilə yaxşı uyğun gəlməsi göstərilmişdir.



**THE PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF THE SYNTHESIS  
OF TALLIUM-GADOLINIUM (TERBIUM) TELLURIDES  
AND SOLID SOLUTIONS BASED ON THEM**

**S U M M A R Y**

Tl-Gd-Te and Tl-Tb-Te ternary systems were investigated in the  $Tl_2Te - Tl_2Te_3 - TlGdTe_2$  and  $Tl_2Te - Tl_5Te_3 - Tl_9TbTe_6$  compositions areas by using DTA, XRD, SEM and EMF methods, as well as the microhardness measurements. A number of poly- and isothermal sections of the T-x-y diagrams, as well as the projections of the liquidus and solidus surfaces, are constructed.

$TlGdTe_2$ ,  $Tl_9GdTe_6$  and  $Tl_9TbTe_6$  compounds were confirmed in the studied systems. It has been found that they melt with decomposition by peritectic reactions at 1230, 798 and 780 K. Based on powder XRD patterns it was shown that  $TlGdTe_2$  crystallizes in hexagonal (Sp.gr,  $R\bar{3}m$ ,  $a = 4.437$  (2),  $c = 24.262$ (12) Å); while  $Tl_9GdTe_6$  and  $Tl_9TbTe_6$  are crystallize in tetragonal structure of the  $Tl_5Te_3$ -type (Sp.gr  $I4/mcm$ ,  $a = 8.870$  (3),  $c = 13.027$  (10),  $z = 4$  and  $a = 8.871$  (10),  $c = 12.973$  (14) Å,  $z = 4$ ), respectively.

It has been established that  $Tl_9GdTe_6$  and  $Tl_9TbTe_6$  compounds are variable composition phases. The homogeneity areas occupied more than 90% of the  $Tl_2Te - Tl_5Te_3 - Tl_9LnTe_6$  concentration triangle.

For the first time, the phase equilibria in the  $Tl_5Te_3 - Tl_9B^VTe_6 - Tl_9LnTe_6$  ( $B^V$ -Sb, Bi; Ln-Gd, Tb) systems were studied. Several isopleth and isothermal sections as well as projections of the liquidus and solidus surfaces, were constructed based on the experimental data. The systems are characterized by formation of continuous series of solid solutions with tetragonal  $Tl_5Te_3$ -type.

The thermodynamic properties of the GdTe,  $TlGdTe_2$  and  $Tl_9GdTe_6$  were first studied by using two different modifications of the EMF method. The partial molar functions of GdTe and gadolinium in some phase regions of the Gd-Te and Tl-Gd-Te systems as well as the standard thermodynamic formation functions and standard entropies were calculated.

The calculation, thermodynamic analysis, and analytic modeling of the high-temperature part of the phase diagrams of the  $Tl_2Te - Gd_2Te_3$  and  $Tl_2Te - GdTe$  systems were carried out using the computer program OriginLab2015 using a limited number of experimental data. It is shown that the calculated data correlate well with the experimental results for the low-temperature part of the phase diagrams of these systems.

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**akad. M.NAĞIYEV adına**  
**KATALİZ və QEYRİ-ÜZVİ KİMYA İNSTİTUTU**

---

*Əlyazma hüququnda*

**TURAN MİRZALI qızı HƏSƏNLİ**

**Tl-Gd (Tb) TELLURİDLƏRİNİN VƏ ONLAR ƏSASINDA BƏRK  
MƏHLULLARIN ALINMASININ FİZİKİ-KİMYƏVİ ƏSASLARI**

İxtisas: **2303.01 – Qeyri-üzvi kimya**

kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim edilmiş dissertasiyanın

**A V T O R E F E R A T I**

**2018**

26