

UOT: 541.123.3: 546.289/24

TALLIUM TELLUROHALOGENİDLƏRİ ƏSASINDA DƏYİŞƏN TƏRKİBLİ FAZALARIN ALINMASININ FİZİKİ-KİMYƏVİ ASPEKTLƏRİ

D.M.Babanlı, A.Ş.Əliyev

AMEA akad.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu
AZ1143, Bakı şəh., H.Cavid pr., 113; e-mail: dunyababanly2012@gmail.com

İcmal məqalədə tallium tellurohalogenidləri əsasında yeni çoxkomponentli fazaların alınması baxımından maraq kəsb edən $Tl_2X-TlHal-TlHal'$ (I) və $Tl_5Te_3-Tl_5Te_2Hal-Tl_9BiTe_6$ (II) (X-S, Se, Te; Hal, Hal'-Cl, Br, I) sistemlərində faza tarazlıqlarına aid alınmış nəticələr sistemləşdirilmiş və müqayisəli təhlil edilmişdir. Göstərilmişdir ki, geniş (I) və fasiləsiz (II) bərk məhlullar əmələ gələn bu sistemlərin faza diaqramları verilmiş tərkibli bərk məhlulların sintezi və monokristal halda alınması üçün etibarlı fiziki-kimyəvi əsasdır.

Açar sözlər: tallium tellurohalogenidləri, faza diaqramı, bərk məhlul, kristal yetişdirmə

1. Giriş

Ağır p-elementlərin xalkogenid və xalkohalogenidləri, həmçinin onlar əsasında dəyişən tərkibli fazalar perspektivli funksional materiallar olub yarımkeçirici, termoelektrik, fotoelektrik, maqnit, topoloji izolyator, detektor və s. xassələrinə malikdir [1-3]. Bu maddələrin bir çoxu texnika və sənayenin müxtəlif sahələrində tətbiq edilir və ya tətbiq üçün perspektivli hesab olunurlar.

Funksional xassəli məlum birləşmələrin xassələrinin optimallaşdırılmasının rəasional yollarından biri onlar əsasında yeni çoxkomponentli qeyri-stexiometrik fazaların alınmasıdır. Çünki belə fazalarda tərkibin geniş intervalda dəyişdirilməsi mümkündür ki, bu da xassələrin optimallaşdırılması üçün geniş imkanlar açır.

Müasir materialşünaslığın tələbləri baxımından müxtəlif sistemlərin kompleks fiziki-kimyəvi tədqiqi – onlarda bütün və ya geniş qatılıq sahəsində faza tarazlıqları mənzərələrinin aşkar edilməsi, həcmi T-x-y faza diaqramlarının qurulması və aralıq fazaların termodinamik funksiyalarının təyin edilməsi məqsəduyğundur. Bizim əvvəlki tədqiqatlarımızda $Tl-X-Hal$ (X-S, Se, Te; Hal-I, Cl, Br) üçlü sistemləri kompleks tədqiq edilmiş, onların həcmi (T-x-y) faza diaqramlarının müxtəlif şaquli və üfqi kəsikləri, həmçinin likvidus səthlərinin proyeksiyaları qurulmuşdur. Göstərilən sistemlərdə mövcud olan fazaların ilkin kristallaşma və homogenlik sahələri, həmçinin non- və monovariant tarazlıqların tipləri və

koordinatları təyin edilmişdir [4-9]. Həmin sistemlərdə faza tarazlıqlarının, fazaəmələgəlmənin və termodinamik xassələrin bəzi qanunauyğunluqları aşkar edilmişdir [10-14].

Tallium xalkohalogenidləri əsasında yeni çoxkomponentli fazaların axtarışı və istiqamətli sintezinin elmi əsaslarının yaradılması baxımından $Tl-X-Hal-Hal'$ və $Tl-X-X'-Hal$ (X, X' – xalkogen; Hal, Hal' – halogen) tipli dördkomponentli sistemlərin müvafiq olaraq $Tl_2X-TlHal-TlHal'$ və $Tl_2X-Tl_2X'-TlHal$ tipli qatılıq müstəviləri xüsusi maraq kəsb edir.

Üçlü birləşmələrin xassələrini variasiya etməyin digər bir yolu onlardan və struktur analoqlarından təşkil olunmuş sistemlərdə faza tarazlığının tədqiqidir. Bu baxımdan $Tl_5Te_2Hal-Tl_9B^VX_6$, $Tl_5Te_3-Tl_5Te_2Hal-Tl_9B^VX_6$ tipli sistemlər olduqca maraqlıdır, çünki həmin sistemlərin bütün ilkin birləşmələri eyni tip kristal quruluşa malik olan aşağı istilik keçiricilikli termoelektriklərdir [15,16].

Təqdim olunan icmal məqalədə $Tl_2X-TlHal-TlHal'$ və $Tl_5Te_3-Tl_5Te_2Hal-Tl_9BiTe_6$ (Hal-I, Br, Cl) dördkomponentli sistemlərin faza tarazlıqlarına dair alınmış nəticələr ümumiləşdirilir.

Elmi ədəbiyyatın analizi göstərir ki, bizim tədqiqatlara qədər bu sistemlər öyrənilməmişdir. Yalnız müvafiq qatılıq üçbucaqlarının yan tərəfləri olan kvazibinar sistemlərin bəziləri öyrənilmişdir [17,18]. $Tl_2X-TlHal-TlHal'$ sistemlərinin $TlBr-TlCl, TlBr-TlI$ kənar kvazi binar tərəfləri fasiləsiz bərk məhlulların əmələ gəlməsi ilə

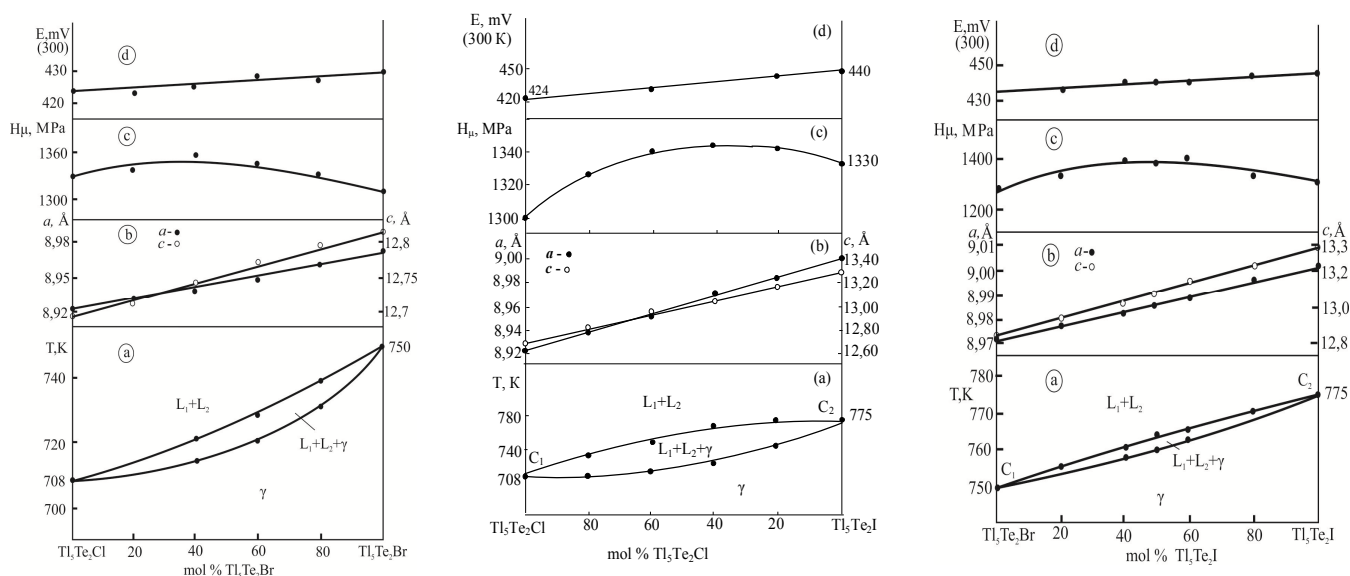
səciyyələrin, $TlCl-TlI$ kəsiyi isə eutektik tiptə aiddir [18]. $Tl_5Te_3-Tl_5Te_2Hal-Tl_9BiTe_6$ qatılıq üçbucaqlarının $Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6$ yantərəfi öyrənilmiş [19] və müəyyən edilmişdir ki, o, komponentlərin tam qarşılıqlı həll olması ilə xarakterizə olunur.

2. $Tl_2X-TlHal-TlHal'$ (Hal – Cl, Br, I) sistemləri

$Tl_2Te-TlBr-TlI$, $Tl_2Te-TlCl-TlI$, $Tl_2Te-TlCl-TlBr$ sistemlərində faza tarazlıqları DTA və RFA üsulları ilə, həmçinin mikrobərkliyin və tallium elektroduna nəzərən qatılıq dövrələrinin EHQ-nin ölçülməsi üsulları ilə tədqiq edilmişdir [21-24]. Hər üç sistemin faza

$Tl_2Te-TlHal$ kvazibinar yan sistemlərində isə Tl_5Te_2Hal tipli üçlü birləşmələr əmələ gəlir. Hər üç birləşmə Tl_5Te_3 tipli tetraqonal qəfəsdə (F.qr.I4/mcm) kristallaşan qeyri-stexiometrik fazadır [8,9,20].

diaqramının bəzi politermik kəsikləri, 300 K-də izotermik kəsiyi və likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur. Fazaların ilkin kristallaşma sahələri, eləcə də non- və monovariant tarazlıqların tipləri və koordinatları təyin edilmişdir.



Şək.1. $Tl_5Te_2Hal-Tl_5Te_2Hal'$ sistemlərinin faza diaqramı [21-24]

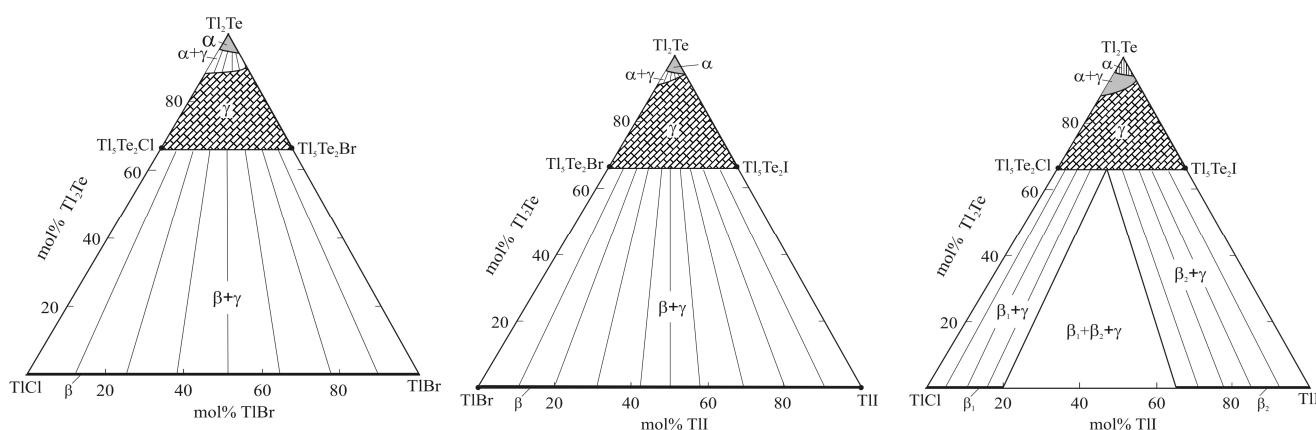
$Tl_5Te_2Hal-Tl_5Te_2Hal'$ sistemləri (şək.1) onları təşkil edən üçlü birləşmələrin sintetik reaksiya üzrə inkonqruent əriməsi səbəbindən qeyri-kvazibinardır və maye halda təbəqələşən iki maye məhluldan ibarətdir. Bərk halda isə izostruktural Tl_5Te_2Hal (Hal – Cl, Br, I) birləşmələri arasında fasiləsiz bərk məhlul sahələri (γ -faza) əmələ gəlir. Şək.1-dən görüldüyü kimi, bu sistemlərin faza diaqramında $L_1+L_2+\gamma$ üçfazlı sahəsi γ -faza ilə birbaşa sərhədlənir. Bu onunla izah olunur ki, 0γ -fazanın kristallaşması prosesində L_1 və L_2 maye fazaları $L_1+L_2 \rightarrow \gamma$ sintetik reaksiyasında eyni zamanda tam sərf olunur və gözlənilən $L_1+\gamma$ (və ya $L_2+\gamma$) ikifazlı sahəsi cırılır.

Sistemlərdə fasiləsiz bərk məhlul sahəsinin əmələ gəlməsi RFA, mikrobərklik və EHQ-nin ölçülməsi üsulları ilə təsdiq olunmuşdur [21-24]. “TOPAS-4.2” kompüter proqramı ilə aparılan hesablamalarla müəyyən edilmişdir ki, bütün nümunələrin difraktoqramları Tl_5Te_3 tipli tetraqonal qəfəsdə yaxşı indeksləşir, qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılığı isə demək olar ki, xəttidir (Şək.1).

[21-24] işlərində həmçinin mikrobərkliyin tərkibdən asılılıqlarının yaygın maksimumdan keçən əyri şəklində, EHQ-nin isə tərkibin xətti funksiyası olması müəyyən edilmişdir. Belə asılılıqlar fasiləsiz bərk məhlullar üçün xarakterikdir [25].

Beləliklə, baxılan sistemlərdə çox maraqlı hadisə müşahidə olunur - maye halda tam təbəqələşmə baş verməsinə baxmayaraq, bərk halda komponentlər bir-birində fasiləsiz qarşılıqlı həll olurlar. Belə bir qeyri-adi halın realizə olunması onunla əlaqədardır ki, bu sistemlərdə təbəqələşmə üçlü birləşmələr arasında qarşılıqlı təsir xarakterini deyil, onların özlərinin və onlar arasındakı bərk məhlulların ərimə xarakterini əks etdirir və təbəqələşən maye fazaların tərkibləri bu sistemlərin T-x müstəvisindən kənarda yerləşir.

$Tl_2Te-TlHal-TlHal'$ kvaziüçlü sistemlərinin bərkfaza tarazlıqları diaqramları RFA, SEM analizi və EHQ ölçmələrinin nəticələrinə əsasən qurulmuşdur (Şək.2). Göründüyü kimi, hər üç sistemdə γ -fazanın homogenlik sahəsi $Tl_5Te_2Hal-Tl_5Te_2Hal'$ kəsiyindən kənara çıxaraq $Tl_2Te-Tl_5Te_2Hal-Tl_5Te_2Hal'$ alt sisteminin böyük bir hissəsini tutur. Bu, heç də təəccüblü deyil. Çünki Tl_5Te_2Hal fazalarında halogen atomlarının Tl_5Te_3 quruluşunu saxlamaqla tellur atomları ilə əvəz oluna bilməsi Tl-Te-Hal üçlü sistemlərində təcrübi olaraq sübut olunmuşdur [8,9,20].

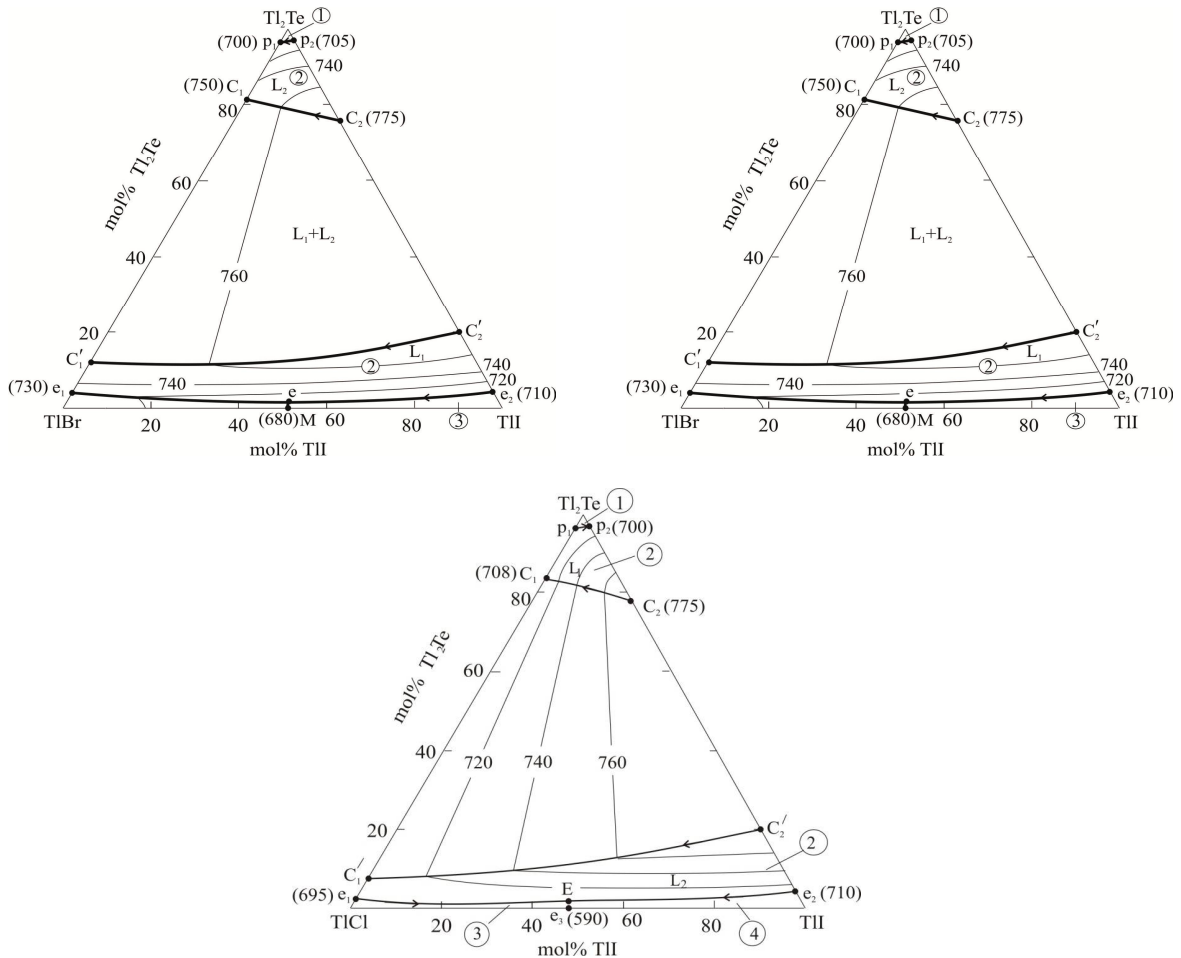


Şək.2. $Tl_2Te-TlHal-TlHal'$ kvaziüçlü sistemlərinin bərk faza tarazlıqları diaqramları [22-24]

Qatılıq üçbucaqlarının $Tl_2Te-Tl_5Te_2Hal-Tl_5Te_2Hal'$ alt sisteminə faza tarazlığının xarakteri hər üç sistemdə keyfiyyətcə eyni olub yalnız faza sahələrinin ($\alpha, \gamma, \alpha+\gamma$) ölçülərinə görə fərqlənir (Şək.2).

$Tl_5Te_2Hal-Tl_5Te_2Hal'-TlHal-TlHal'$ qatılıq sahəsində faza sahələrinin yerləşmə ardıcılığı isə $Tl_2Te-TlCl-TlI$ kvaziüçlü sistemində digər iki sistemdən fərqlidir.

Sonuncuda $\beta+\gamma$ ikifazlı sahəsi iki ($\beta_1+\gamma$ və $\beta_2+\gamma$) ikifazlı sahəyə bölünür və onlar arasında $\beta_1+\beta_2+\gamma$ üçfazlı sahəsi formalaşır. Bu, $Tl_2Te-TlBr-TlCl(I)$ sistemlərində tallium halogenidləri TlBr-TlCl(TlI) arasında fasiləsiz β -bərk məhlulların, TlCl-TlI sistemində isə ilkin birləşmələr əsasında məhdud bərk məhlul sahələrinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.



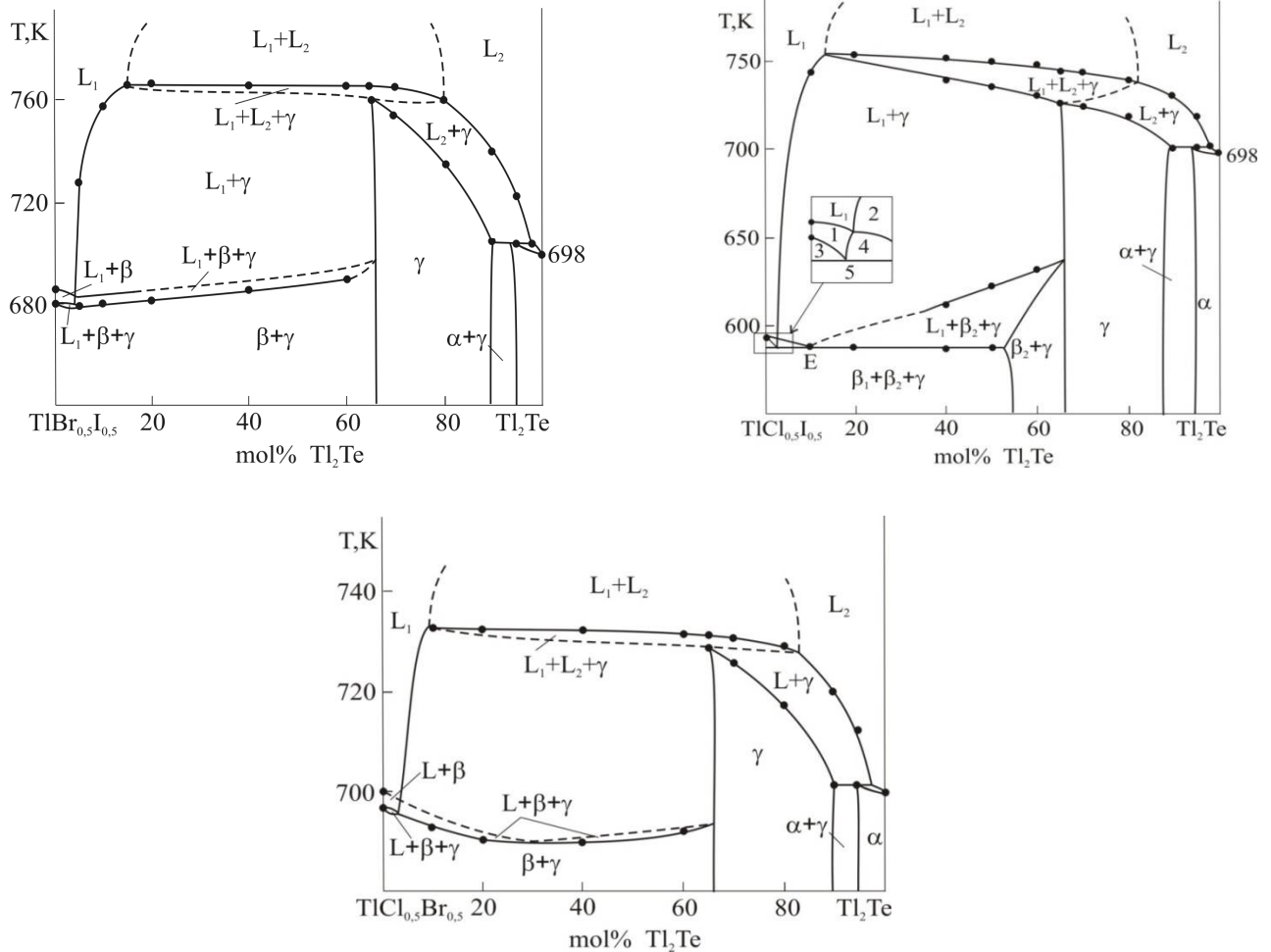
Şəkl.3. Tl_2Te – TlHal – TlHal' sistemlərinin likvidus səthlərinin proyeksiyası [22-24].

Tl_2Te – TlHal – TlHal' kvaziüçlü sistemlərinin likvidus səthlərinin proyeksiyası şəkl.3-də verilir. Tl_2Te – TlBr – TlCl(I) kvazi-üçlü sistemlərinin likvidus səthi α -, β - və γ -fazaların ilkin kristallaşmasına uyğun gələn 3 sahədən, Tl_2Te – TlCl – TlI sisteminin likvidus səthi isə α -, β_1 -, β_2 - və γ -fazaların fazaların ilkin kristallaşmasına uyğun gələn 4 sahədən ibarətdir (şəkl.3). α -fazanın likvidus səthi (1 sahəsi) Tl_2Te yaxınlığında kiçik bir sahəni əhatə edir, γ -fazanın likvidus səthi isə (2 sahəsi) geniş təbəqələşmə sahəsi ilə iki hissəyə ($C_1C_2p_2p_1$ və $e_1e_2C_2'/C_1'$) bölünür. $C_1C_2C_2'/C_1'$ sahəsində γ -fazanın kristallaşması $L_1+L_2 \leftrightarrow \gamma$ monovariant sintektik reaksiya üzrə baş verir. $e_1e(E)$ və $e_2e(E)$ ayrılırları monovariant evtektik tarazlıqları əks etdirir. Tl_2Te – TlBr – TlCl(I)

sistemlərində bu tarazlıqlar minimum e nöqtələrində nonvariantdır. Tl_2Te – TlCl – TlI sistemində isə kristallaşma E nöqtəsində $L \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2 + \gamma$ dördfazlı evtektik reaksiyası ilə başa çatır. Hər üç sistemdə p_1p_2 əyrisi boyunca monovariant $L + \gamma \leftrightarrow \alpha$ peritektik tarazlığı mövcuddur (Şəkl.3).

[21-24] işində Tl_2Te – TlHal – TlHal' kvaziüçlü sistemlərinin bir sıra qeyri-kvazibinar kəsikləri qurulmuşdur. $\text{TlHal}_{0.5}\text{Hal}'_{0.5}$ – Tl_2Te tipli politermik kəsiklərin hal diaqramları şəkl.4-də verilir.

Hər üç kəsik üzrə geniş təbəqələşmə sahəsi müşahidə olunur. Şəkl. 4-dən göründüyü kimi, γ -fazanın ilkin kristallaşması geniş qatılıq sahəsini əhatə edir.



Şək.4. $\text{TlHal}_{0.5}\text{Hal}_{0.5}-\text{Tl}_2\text{Te}$ politermik kəsikləri

Müəyyən tərkib intervalında kristallaşma $L_1+L_2 \leftrightarrow \gamma$ monovariant sintetik reaksiyası üzrə, müəyyən intervalda isə L_1 və L_2 maye məhlullarından baş verir. Tl_2Te əsasında α -fazanın ilkin kristallaşması kiçik tərkib intervalında baş verir. Təxminən 700K-də α -və γ -fazalar arasında $L+\gamma \leftrightarrow \alpha$ peritektik tarazlığı müşahidə olunur. Likvidus səthinin proyeksiyası ilə müqayisə göstərir ki, bu

tarazlıqlar p_1p_2 əyrisi ilə bağlıdır və monovariantdır. Lakin onun temperatur intervalı çox kiçik olduğundan baxılan politermik kəsiklərdə nonvariant peritektik reaksiya görünüşü yaranır.

Qurulmuş T-x-y diaqramlar verilmiş tərkibli bərk məhlulların sintezi və monokristalların yetişdirilməsi üçün istifadə edilə bilər [26].

3. $\text{Tl}_5\text{Te}_3-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{Hal}$ (Hal- Cl, Br, I) sistemlərində faza tarazlıqları

$\text{Tl}_5\text{Te}_3-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{Hal}$ sistemlərində komponentlərin qarşılıqlı təsir xarakterini tam müəyyən etmək üçün onların bəzi politermik, 760 və 800K-də izotermik kəsikləri, həmçinin likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur (şək.5,6) [27-30].

$\text{Tl}_5\text{Te}_3-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{Hal}$ qatılıq üçbucaqlarının yan tərəfləri olan $\text{Tl}_5\text{Te}_3-\text{Tl}_9\text{BiTe}_6$ və $\text{Tl}_5\text{Te}_3-\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{Hal}$ sistemləri

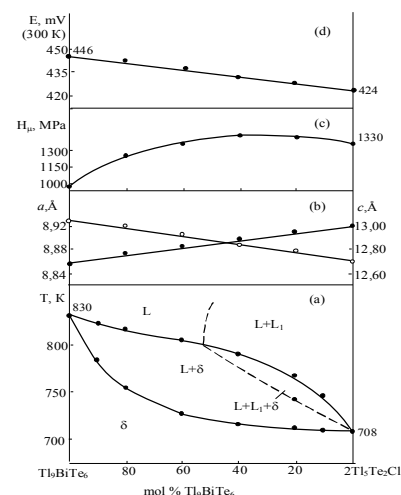
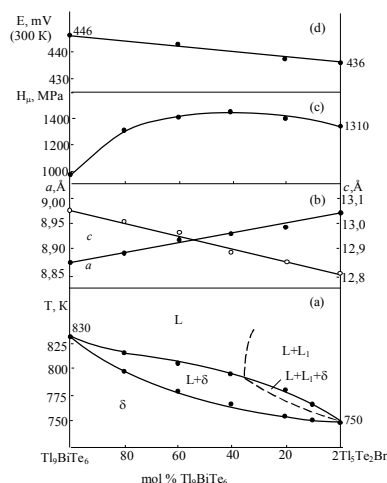
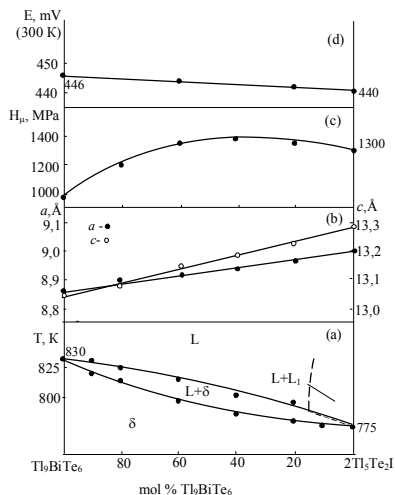
[20,31,32] işlərində öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, onlar komponentlərin tam qarşılıqlı həll olması ilə xarakterizə olunurlar.

Bu sistemlərin son yan tərəfləri olan $\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{Hal}$ sistemləri (şək.5) bizim tərəfimizdən öyrənilmişdir.

$\text{Tl}_9\text{BiTe}_6-\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{Hal}$ sistemləri arasıkəsilməz δ -bərk məhlulların əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunurlar (şək.5 a-d). $\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{Hal}$

birleşmələrinin inkonqruent əriməsi səbəbindən hər üç sistem qeyri-kvazibinardır. Təbəqələşən L və L_1 maye fazaların tərkibi sistemlərin T-x müstəvisinin sərhədlərindən kəskin kənara çıxır (şək.5). δ -faza Tl_5Te_2I

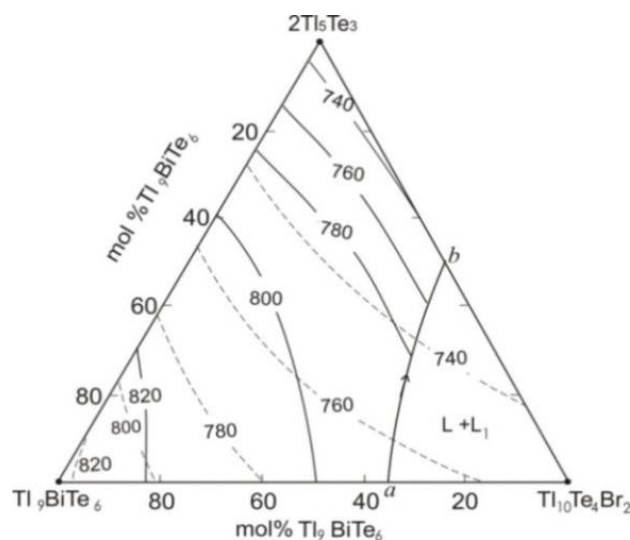
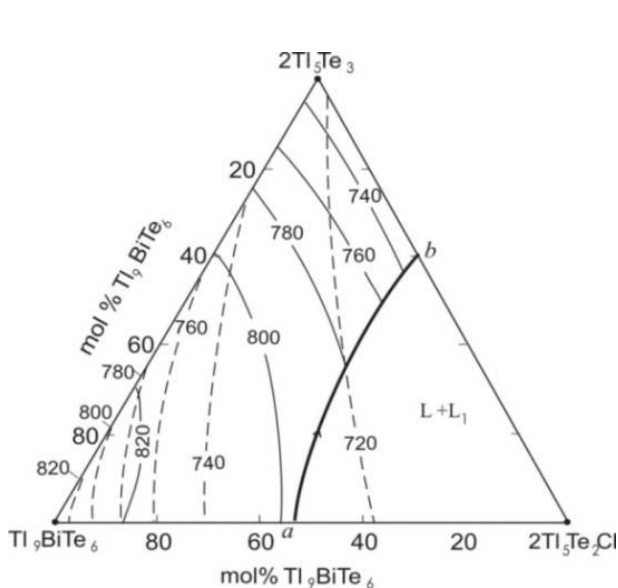
yaxınlığında təbəqələşən iki maye fazadan $L+L_1 \leftrightarrow \delta$ sintetik reaksiyası üzrə, Tl_9BiTe_6 yaxınlığında isə homogen ərintidən (L) ilkin kristallaşır.

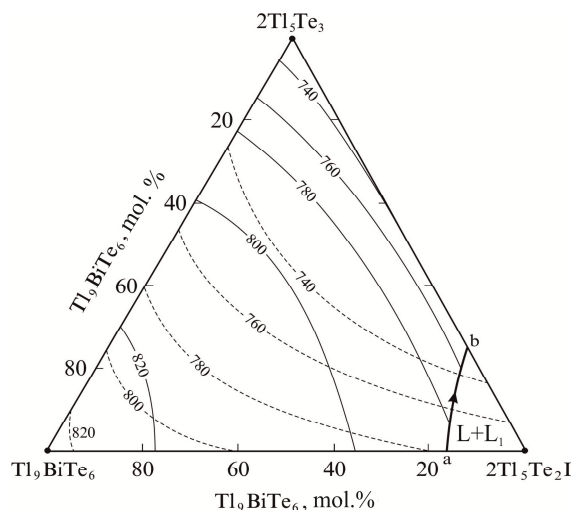


Şək.5. Tl_9BiTe_6 - Tl_5Te_2 Hal sistemlərinin hal diaqramı [27-30]

RFA, SEM nəticələri, mikrobərkliyin və EHQ-nin ölçülməsi üsulları fasiləsiz bərk məhlulların əmələ gəlməsini təsdiq edir (Şək.5). Bütün ərintilərin ovuntu

difraktoqramları Tl_5Te_3 tipli tetraqonal qəfəsdə indeksləşir, qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılığı demək olar ki, xəttidir.





Şək.6. Tl_5Te_3 - Tl_9BiTe_6 - $\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{I}$ Hal sistemlərinin likvidus səthlərinin proyeksiyası [28-30].

Sistemlərin H_μ -x diaqramları yaygın maksimuma malik əyri şəklindədir, E-x diaqramlar isə EHQ-nin tərkibdən asılı olaraq monoton dəyişməsi ilə xarakterizə olunur. Göstərilən asılılıqlar fasiləsiz bərk məhlulların əmələ gəlməsi üçün səciyyəvidir.

Tl_5Te_3 - Tl_9BiTe_6 - $\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{I}$ Hal sistemlərinin likvidus səthləri δ -fazanın bərfazlı ərintidən və təbəqələşən $L+L_1$ iki maye fazadan ilkin kristallaşmasına uyğun gələn 2 sahədən ibarətdir (şək.6). Qeyd edək ki, hər üç sistemdə likvidus və solidus səthlərinin izotermələri müvafiq olaraq bütöv və qırıq-qırıq xətlərlə göstərilmişdir. Bu sahələri sərhədləndirən ab əyrisi $L+L_1 \leftrightarrow \delta$ monovariant sintektik

tarazlığı ilə xarakterizə olunur. Sistemlərin solidusu δ -bərk məhlulların kristallaşmasının sonuna uyğun gələn bir səthdən (punktirlər) ibarətdir.

Şək.6-dan göründüyü kimi, hər üç sistemin likvidus səthinin proyeksiyası keyfiyyətcə eyni olub bir-birindən yalnız təbəqələşmə $L+L_1$ sahəsinin ölçülərinə görə fərqlənirlər.

Hər üç sistemdə faza tarazlıqlarına aid aldığımız nəticələr verilən tərkibli δ -bərk məhlul kristallarının yetişdirilməsi zamanı nümunələrin tərkibinin və temperatur rejimlərinin seçilməsi üçün istifadə oluna bilər.

REFERENCES

1. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex Thermoelectric Materials. *Nat.Mater.*, 2008 no.7, pp. 105-114.
2. Ereemeev S.V., Landolt G., Menshchikova T.V., Slomski V., et al. Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homological series of topological insulators. *Nature Communications*, 2012, vol.3, no.7, p.1638.
3. Johnsen S., Liu Z., Peters J.A., Songet J-H. et al. Thallium Chalcogenides for X-ray and γ -ray Detection. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, vol. 133, pp. 10030-10033.
4. Babanly D.M., Bagheri S.M., Jamalarai Z. T-x-y phase diagram of the system $\text{Tl}-\text{TlCl}-\text{S}$. *Chemistry Journal, England*, 2015, vol. 05, Issue 2, pp.29-34.
5. Babanly D.M., Guseinov G.M., Babanly M.B., Sadygov F.M. Phase diagram of the $\text{Tl}-\text{TlI}-\text{S}$ system and thermodynamic properties of the compound Tl_6SI_4 . *Russ. J. Inorganic Chemistry*, 2012, vol. 57, no. 1, pp. 90-99. (In Russian).
6. Babanly D.M., Jusibov Ju.A., Babanly M.B. Phase diagram and thermodynamic properties of the $\text{Tl}-\text{TlCl}-\text{Se}$ system. *Zh. neorgan. Himii - Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, vol. 52, no. 5, pp. 819-826. (In Russian).

7. Babanly D.M., Amiraslanov I.R., Shevelkov A.V. Tagiyev D.B. Phase equilibria in the Tl–TlI–Se system and thermodynamic properties of the ternary phases. *J. Alloy. Comp.* 2015, vol.644, pp.106-112.
8. Babanly D.M., Aliev Z.S., Dzhaferli F.Ja., Babanly M.B. Phase equilibriums in the Tl–TlCl–Te system and thermodynamic properties of Tl_5Te_2Cl compound. *Zh. neorgan. Himii - Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 56, no.3, pp. 483-489. (In Russian).
9. Babanly D.M., Babanly I.M., Imamalieva S.Z., Gasimov V.A., Shevelkov A.V. Phase equilibria in the Tl–TlI–Te system and thermodynamic properties of the $Tl_5Te_{3-x}I_x$ solid solutions. *J. Alloy. Comp.*, 2014, vol. 590, pp. 68-74.
10. Babanlı D.M. Liquid-form stratification in the thallium-halogen system. *Azerbaijan Technical University. Scientific proceedings. Fundamental sciences*. 2013, vol. XII (45), no. 1, pp.135–139. (In Azerbaijan).
11. Babanlı D.M. *Azerbaijan Technical University. Scientific proceedings. Fundamental sciences*, 2010, vol. IX (34), no.2, pp. 97-100. (In Azerbaijan).
12. Babanlı D.M. *Kimya problemleri – Chemical Problems*, 2010, no.1, pp.123-126. (In Azerbaijan).
13. Babanlı D.M. Peculiarities of Tl_5Te_3 compounds, crystalline structure of its triple structure and stehiometric nature. *AMEA meruzeleri - Proceedings of the Azerbaijan National Academy of Sciences*, 2010, no. 5, pp. 59-66. (In Azerbaijan).
14. Babanlı D.M. Some peculiarities of phase equilibriums in the $TlHal-Tl_2X$ və $TlHal-TIX$ (Hal- Cl,Br,I; X-S,Se,Te) systems. *AMEA meruzeleri - Proceedings of the Azerbaijan National Academy of Sciences*, 2009, no.5, pp.40-48. (In Azerbaijan).
15. Kurosaki K., Kosuga A., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of thallium compounds with extremely low thermal conductivity. *Mat. Trans.*, 2005, vol. 46, pp.1502-1505.
16. Yamanaka Sh., Kosuka A., Kurosaki K. Thermoelectric properties of Tl_9BiTe_6 . *J. Alloy. Comp.*, 2003, v. 352, pp. 275-278.
17. Peresh E.Ju., Lazarev V.B., Kornejchuk i dr. Phase equilibriums in Tl_2S (Se,Te)–TlI и $TlSe-TlCl$ (Br,I) systems. *Neorgan. mater - Russ. J. Inorganic Chemistry*, 1993, vol. 29, no. 3, pp. 406-409. (In Russian).
18. Diagrams of salt system fusibility. Binary systems with common cation. Moscow.: Metallurgiya Publ.,1977, p.416.
19. Babanly M.B., Ahmad'jar A., Kuliev A.A. $Tl_2Te-Bi_2Te_3$ -Te system. *Zh. neorgan. Himii - Russ. J. Inorganic Chemistry*, 1985, vol. 30, no. 9, pp. 2356-2361. (In Russian).
20. Babanly D.M., Nadzhafova A.A., Chiragov M.I., Babanly M.B. New telluriumhalogenides of thallium. *Kimya Problemleri – Chemical Problems*, 2005, no.2, pp.149-151. (In Azerbaijan).
21. Babanlı D.M., Mustafayeva A.L., Əliyev A.Ş. Phase equilibriums in the $Tl_5Te_2Br-Tl_5Te_2I$ systems and some properties of solid solutions. *Azerbaijan Technical University. Scientific proceedings. Fundamental sciences*. 2012, vol. XII (44), no. 4, pp. 140–142. (In Azerbaijan).
22. Babanly D.M., Imamalieva S.Z. Solid solutions with Tl_5Te_3 structure in the $Tl_2Te-TlCl-TlBr$ system. Samara, 2013, vol. 1. pp. 219–223. (In Russian).
23. Babanly D.M., Bagheri S.M., Shevelkov A.V. Phase equilibrium in the system $Tl_2Te-TlBr-TlI$ and thermodynamic properties of the solid solution $Tl_5Te_2Br_xI_{1-x}$. *J. Alloy. Comp.*, 2013, vol. 581, pp. 762–768.
24. Babanlı D.M. Phase equilibriums in the $Tl_2Te-TlCl-TlI$ quasi system. *Azerbaijan Technical University. Scientific proceedings. Fundamental sciences*. 2014, vol. 2, no.2, pp. 313-320. (In Azerbaijan).
25. Afinogenov Ju.P., Goncharov E.G., Semenova G.V., Zlomanov V.P. Fiziko himicheskij analiz mnogokomponentnyh sistem [Physical-chemical analysis of multi-component systems]. Moscow: MFTI Publ.. 2006, 332 p.

26. Babanlı D.M., Tagiyev D.B., Imamaliyeva S.Z., Babanlı I.M., Asadov M.M. Azerbaijan Patent no. 2015 0002, 2015.
27. Babanlı D.M., Askerova S.V., Babanlı I.M. Phase equilibria in the Tl_9BiTe_6 - Tl_5Te_2I ($I=Cl, Br, I$) systems. *Azerb. Him. Zhurn. - Azerb. Chem. Journal*, 2009, № 1, pp.135-139 (In Azerbaijan).
28. Babanlı D.M., Askerova S.V., Jusibov Ju.A., Babanlı M.B. Phase equilibria and some properties of solid solutions in the Tl_5Te_3 - Tl_9BiTe_6 - Tl_5Te_2Br system. *Zh. neorgan. Himii - Russ. J. Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 56, no. 7, pp. 1182-1186. (In Russian).
29. Babanlı D.M., Askerova S.V., Aliev Z.S., Babanlı M.B. Phase equilibria and some properties of solid solutions in the Tl_5Te_3 - Tl_9BiTe_6 - Tl_5Te_2Cl systems. *Zh. neorgan. Himii - Russ. J. Inorganic Chemistry*. 2011, vol. 56, no. 11, pp.1917-1923. (In Russian).
30. Babanlı D.M., Askerova S.V., Yusibov Yu.A., Babanlı M.B. Phase equilibria and properties of solid solutions in the Tl_5Te_3 - Tl_9BiTe_6 - Tl_5Te_2I system. *Inorg. Mat.* 2010, vol. 46, no. 1, pp.17-21. (In Russian).
31. Babanlı D.M., Aliev I.I., Jusibov Ju.A., Chiragov M.I. Solid solutions in the Tl_5Te_3 - $Tl_5Te_2Cl(Br)$ systems. *Azerb. Him. Zhurn. - Azerb. Chem. Journal*, 2007, no. 1, pp.151-153. (In Azerbaijan).
32. Alieva R.A., Babanlı I.M., Babanlı D.M., Aliev I.I. Phase equilibria in Tl_2Se - Tl_5Se_2I и $Tl_2Te(Tl_5Te_3)$ - Tl_5Te_2I systems. Collected articles. Baku, 2004, pp.103-107. (In Azerbaijan).

PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF OBTAINING NEW PHASES OF VARIABLE COMPOSITION ON THE BASIS OF THALLIUM TELLURIUM-HALIDES

D.M.Babanly, A.Sh.Aliyev

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS
113 H.Javid ave. AZ 1143, Baku, Azerbaijan; e-mail: dunyababanly2012@gmail.com*

The review paper systematized and made a comparative analysis of the results of phase equilibria in the systems $Tl_2X-TlHal-TlHal'$ (I) and $Tl_5Te_3-Tl_5Te_2Hal-Tl_9BiTe_6$ (II) ($X=S, Se, Te, Hal-I, Br, Cl$) which are of interest in terms of obtaining new multicomponent phases on the basis of telluro-halogenide of thallium. The systems are characterized by formation of wide (I) or continuous (II) fields of solid solution between the Tl_5Te_2Hal and Tl_5Te_2Hal' (Tl_5Te_3 structure type) iso-structural compounds. Phase diagrams' results serve as a reliable physical-chemical basis for synthesis and production of solid solutions as set forth in the said systems. The systems (I) and (II) have been reviewed through the use of DTA and XRD analyses together with projections of liquidus surfaces constructed. Fields of primary crystallization, as well as types and coordinates of non- and mono-variant equilibria identified. Homogeneity field of γ -phase in the $Tl_5Te_2Hal-Tl_5Te_2Hal'$ sections penetrate the $Tl_2Te-Tl_5Te_2Hal-Tl_5Te_2Hal'$ subsystems to occupy their greater part. Phase equilibria in the systems (II) have been examined: some poly-thermal and isothermal sections at 760 and 800K, as well as, projections of liquidus surfaces constructed. Concentration dependences of crystal lattice parameters, micro-hardness and EMF values of samples obtained. It found that in spite of formation of the immiscibility region in liquid state, these systems are characterized by formation of continuous solid solutions of Tl_5Te_3 - structure type. Phase diagrams of these systems are considered to form physical-chemical basis for synthesis and crystal growth of solid solutions with proper composition.

Keywords: thallium tellurium-halides, phase diagram, solid solution, crystal growth.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРОГАЛОГЕНИДОВ ТАЛЛИЯ

Д.М.Бабанлы, А.Ш.Алиев

*Институт Катализа и Неорганической Химии Национальной АН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр.. Г.Джавида 113; e-mail: dunyababanly2012@gmail.com*

В обзорной статье систематизированы и проведен сравнительный анализ результатов по фазовым равновесиям в системах $Tl_2X-TlHal-TlHal'$ (I) и $Tl_5Te_3-Tl_5Te_2Hal-Tl_9BiTe_6$ (II) ($X=S, Se, Te$; $Hal=I, Br, Cl$), представляющих интерес с точки зрения получения новых многокомпонентных фаз на основе теллуругалогенидов таллия. Показано, что системы характеризуются образованием широких (I) или непрерывных (II) полей твердых растворов. Полученные результаты по фазовым диаграммам служат надежной физико-химической основой для синтеза и получения твердых растворов заданного состава в указанных системах.

Ключевые слова: *теллуругалогениды таллия, фазовая диаграмма, твердый раствор, выращивание кристаллов.*

Redaksiyaya daxil olub 15.12.2015.