

Б. И. КАЗАНДЖАН, А. А. ЛОБАНОВ, Ю. И. СЕЛИЦ, А. А. ЦУРИКОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $Tl-Te$ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

(Представлено академиком И. В. Тананавым 21 V 1970)

Взаимодействие между таллием и теллуром имеет сложный характер и сопровождается образованием ряда промежуточных фаз. Диаграмма состояния  $Tl-Te$  исследовалась Шикашиге<sup>(1)</sup>, который установил существование соединения  $Tl_3Te_2$  с некоторой областью гомогенности. Обухов и Бубырева<sup>(2)</sup> методом термического анализа показали образование соединений  $Tl_3Te_2$  и  $TlTe$ , плавящихся соответственно конгруэнтно и инконгруэнтно. Результаты этих работ систематизированы М. Хансеном<sup>(3)</sup>. Рабенау и др.<sup>(4)</sup> по данным термического и рентгенографического анализа приводят новую диаграмму состояния, согласно которой, наряду с инконгруэнтно плавящимися соединениями  $TlTe$  и  $Tl_2Te_3$ , образуется промежуточная фаза, не разлагающаяся в жидком состоянии и названная авторами  $\gamma$ -фазой. Границы  $\gamma$ -фазы при  $200-390^\circ C$  лежат в интервале составов  $36-38$  ат. %  $Te$ . В работе<sup>(5)</sup> сообщается об исследовании монокристаллов  $TlTe$ . В более поздней работе Е. Кручеану<sup>(6)</sup> методом электропроводности подтверждает данные Рабенау. Следует указать, что в работе Рабенау<sup>(4)</sup> отмечается возможность получения  $Tl_2Te$  путем осаждения его из раствора, но при этом указывается, что получающееся в виде черного осадка соединение нестойко и разлагается с выделением  $\gamma$ -фазы и таллия. Область существования  $\gamma$ -фазы исследовалась также Фликером и Грассом<sup>(7)</sup>, которые приводят аргументы в пользу существования соединения  $Tl_3Te_2$  (возможность получения крупных монокристаллов, сублимация не сопровождается разложением, электропроводность образцов после отжига почти не меняется). Существование  $Tl_2Te$  в<sup>(7)</sup> отрицается. Однако Хан и Клиггер<sup>(8)</sup> на основе рентгенографических исследований пришли к выводу о существовании соединения  $Tl_2Te$ .

Таким образом, по литературным данным, не представляется возможным сделать однозначные выводы относительно характера фазового равновесия в интервале составов от  $30$  до  $40$  ат. %  $Te$ . В этом отношении интересны исследования электропроводности и термо-э.д.с. расплавов системы<sup>(9-11)</sup>, в особенности вблизи указанной области. Однако из-за недостаточной надежности определения химического состава сплавов построение четких изотерм и выяснение их хода при повышении температуры не представляется возможным.

Вместе с тем изучение термоэлектрических свойств расплавов этой системы представляет интерес как с точки зрения выяснения общего характера взаимодействия между таллием и теллуром (учитывая противоречивость литературных данных), так и в связи с имеющимися указаниями о перспективности применения расплавов этой системы для практического применения в гетерофазных термогенераторах.

Целью настоящей работы и было систематическое исследование электропроводности и термо-э.д.с. расплавов системы  $Tl-Te$  при различных температурах в интервале концентраций от  $31$  до  $70$  ат. %  $Te$ . Синтез всех сплавов производился путем сплавления исходных компонентов в кварцевых ампулах, откачанных до  $\sim 10^{-3}$  мм рт. ст. Расплав выдерживался при температуре на  $30-50^\circ K$ , превышающей точку плавления в течение



7—8 час., затем медленно охлаждался вместе с печью. Внутри печи поддерживалась инертная атмосфера аргона, что предотвращало окисление образцов в случае растрескивания ампул при затвердевании. Во время выдержки производилось тщательное перемешивание расплава. Таллий, из-за его легкой окисляемости, хранился в дистиллированной воде, хорошо растворяющей окисную пленку. Просушивание кусочков таллия, подготовленных к взвешиванию, производилось в стеклянной ампуле под вакуумом,

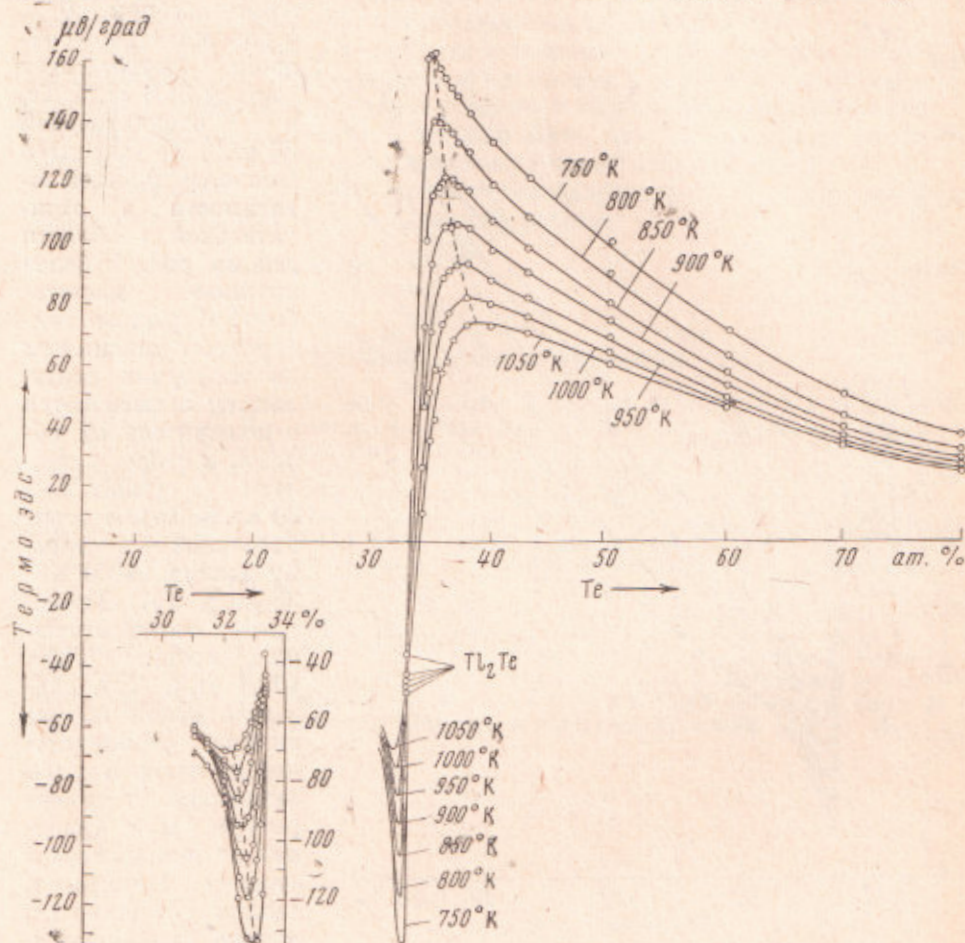


Рис. 1. Изотермы термо-э.д.с. сплавов Тl—Те в жидкой фазе

взвешивание — в герметическом боксе в инертной атмосфере. После отпайки ампул с навесками кусочки таллия имели чистую серебристую поверхность. Содержание примесей в исходных компонентах не превышало  $10^{-3}\%$  для таллия и  $10^{-2}\%$  для теллура. Электропроводность расплавов измерялась контактным методом по методике (15) в вакуумных кварцевых ячейках с графитовыми зондами. Термо-э.д.с. измерялась в кварцевых ячейках с графитовыми зондами по методике (16).

Абсолютная термо-э.д.с. электродов отнесения (хромель, алюмель, спектрально чистый графит) определялась в специальной серии опытов и учитывалась при вычислении абсолютной термо-э.д.с. исследуемых материалов.

О надежности полученных экспериментальных данных можно судить по хорошей воспроизводимости результатов на контрольных образцах и по малому разбросу точек на изотермах электропроводности и термо-э.д.с.



На рис. 1 и 2 приведены изотермы термо-э.д.с. и электропроводности расплавов системы  $\text{Pb}-\text{Te}$ . Ввиду наличия области двух жидкостей, составы с содержанием теллура менее 31 ат. % не исследовались. Не проводились измерения и в мало интересной области составов с большим содержанием теллура. Как видно из приведенных данных, изотермы термо-э.д.с. проходят через нуль в области 33,5—34,5 ат. %  $\text{Te}$  и имеют максимальные точки в положительной и отрицательной областях. Максимум на изотерме

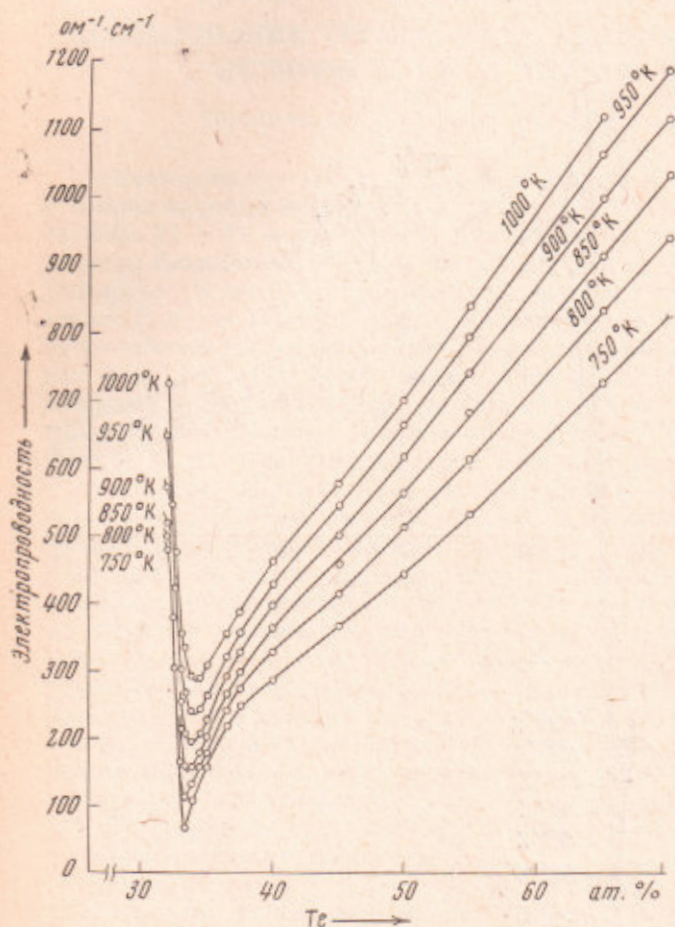


Рис. 2. Изотермы электропроводности сплавов  $\text{Pb}-\text{Te}$  в жидкой фазе

В области соединения  $\text{PbTe}$  на низкотемпературных изотермах точки лежат несколько выше плавных кривых, что было проверено на двух образцах от разных плавок.

Изотерма электропроводности, соответствующая 750° K (рис. 2), имеет четкий минимум, отвечающий составу  $\text{Pb}_2\text{Te}$ . С ростом температуры минимумы на изотермах сдвигаются в сторону теллура и несколько сглаживаются (1000° K — 34,5 ат. %  $\text{Te}$ ). Электропроводность состава  $\text{Pb}_2\text{Te}$  во всем диапазоне температур хорошо аппроксимируется экспонентой. Составы, соответствующие области отрицательных термо-э.д.с., на температурной зависимости электропроводности в полупроводниковых координатах имеют четко выраженный излом, который наблюдается обычно в полупроводниках при переходе от примесной проводимости к собственной.

термо-э.д.с. при 750° K в положительной области соответствует составу 34,8 ат. %  $\text{Te}$ , в отрицательной — 33 ат. %  $\text{Te}$  (характер концентрационной зависимости в отрицательной области дан на рис. 1 более крупным масштабом). С ростом температуры максимумы на изотермах скругляются и смещаются в положительной области в сторону теллура (1050° K — 39 ат. %  $\text{Te}$ ), в отрицательной — в сторону таллия (1050° K — 32 ат. %  $\text{Te}$ ). Термо-э.д.с., соответствующая составу  $\text{Pb}_2\text{Te}$  (33,3 ат. %  $\text{Te}$ ), оказалась малой по величине, отрицательной по знаку и слабо зависящей от температуры. При удалении от максимумов в сторону теллура и таллия термо-э.д.с. плавно уменьшается, причем на стороне, богатой таллием, этот спад значительно круче.



Таким образом, по виду полученных изотерм, имеющих ярко выраженные сингулярные точки (<sup>17</sup>), можно сделать вывод о том, что единственным соединением в системе  $Tl - Te$ , устойчивым в жидком состоянии, является соединение  $Tl_2Te$ . Область  $\gamma$ -фазы на изотермах электропроводности и термо-э.д.с. никакими особыми точками не фиксируется. Полученные экспериментальные данные подтверждают возможность существования соединения  $Tl_2Te$ , в связи с чем диаграмма состояния  $Tl - Te$  в этом интервале составов, по-видимому, требует дальнейшей доработки.

Можно предположить также, что соединение  $Tl_2Te$  в твердом состоянии является неустойчивым, однако при плавлении и нарушении жесткой координации в расположении атомов создаются благоприятные условия для его устойчивого существования в жидкой фазе, что обуславливает сингулярность изотерм свойств в точке, соответствующей этому составу.

В заключение авторы выражают благодарность Г. Ф. Никольской за полезные замечания при обсуждении работы.

Московский энергетический  
институт

Поступило  
18 V 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. Chikashige, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 78, 68 (1912). <sup>2</sup> А. Н. Обухов, Н. С. Бубырева, Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ, 19, 276 (1949). <sup>3</sup> М. Хауссен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, 2, М., 1962. <sup>4</sup> A. Rabenau, A. Stegherr, P. Eckerlin, Zs. Metall, 51, 295 (1960). <sup>5</sup> Е. Кручану, С. И. Ионеску-Бухор, Д. Никулеску, Тез. (С—Д) XX Конгресса по чистой и прикладной химии, М., 1966, «Наука», 1966. <sup>6</sup> E. Gruseanu, Zs. Metallkunde, 60, № 11, 852 (1969). <sup>7</sup> P. Flicker, F. Grass, Zs. Metall, 57, 641 (1966). <sup>8</sup> Н. Нahn, W. Klinger, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 260, 110 (1949). <sup>9</sup> Э. Р. Катилене, А. Р. Регель, ФТТ, 6, 2869 (1964). <sup>10</sup> D. F. Stoneburner, Trans. AIME, 233, 151 (1965). <sup>11</sup> M. Cutler, C. E. Mallon, J. Appl. Phys., 36, 201 (1965). <sup>12</sup> M. Culter, C. E. Mallon, Phys. Rev., 144, 642 (1966). <sup>13</sup> M. Culter, M. B. Field, Phys. Rev., 169, 632 (1968). <sup>14</sup> Y. Nakamura, M. Shimoji, Trans. Farad., 65, 1509 (1969). <sup>15</sup> М. П. Вукалович, Б. И. Казанджан, Р. Н. Чернышов, Теплоэнергетика, № 6, 23 (1968). <sup>16</sup> Б. И. Казанджан, Приборы и техн. эксп., № 3 (1969). <sup>17</sup> Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Изд. АН СССР, 1940.