

УДК 546.536.42

## ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ У СИТЕМІ $Tl_2Te-PbTe$

Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул.. Підгірна, 46

При дослідженні фазових рівноваг у системі  $Tl_2Te-PbTe$  авторами роботи [1] встановлено, що дана система, на відміну від аналогічних систем ( $Tl_2S(Se)-Sn(Pb)S(Se)$ ) [2-4], не є квазібінарною у всьому концентраційному інтервалі. Сполука  $Tl_4PbTe_3$ , що плавиться конгруентно при 893 К, ділить її на дві підсистеми  $Tl_2Te-Tl_4PbTe_3$  та  $Tl_4PbTe_3-PbTe$ , із яких  $Tl_2Te-Tl_4PbTe_3$  не є квазібінарною.

Метою даної роботи було уточнення характеру фізико-хімічної взаємодії в системі  $Tl_2Te-PbTe$ .

Для дослідження фазових рівноваг у системі  $Tl_2Te-PbTe$  синтезували сплави у всьому концентраційному інтервалі через 10 мол. %, а також склад, що відповідає тернарній сполуці  $Tl_4PbTe_3$ . Синтез сплавів системи здійснювали прямим однотемпературним методом у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах із попередньо синтезованих бінарних сполук ( $Tl_2Te$  та  $PbTe$ ) [5]. Режим синтезу підбирали на основі Т-х діаграми [1]. Нагрів проводили зі швидкістю 40-60 К/год. При максимальній температурі

синтезу 1273 К (витримка протягом 24 годин) всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися в розплавленому стані, що обумовлювало завершення хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз. Охолодження здійснювали із швидкістю 20-30 К/ год. Для приведення сплавів у рівноважний стан при температурі 473 К протягом 480 годин проводили гомогенізуючий відпал, відповідно до [1]. Одержані зрізці досліджували методами диференційного термічного (ДТА), рентгенофазового (РФА) та мікро структурного (МСА) аналізів. На дифрактограмах зразків підсистеми  $Tl_4PbTe_3-PbTe$  чітко проявлялись дві системи рефлексів, які належать  $Tl_4PbTe_3$  та  $PbTe$ . Розраховані за допомогою праграми UnitCell [7] параметри ґратки практично не змінювалися у всьому концентраційному інтервалі (Рис.1).

Згідно [6] сполуки  $Tl_2Te$  та  $Tl_4PbTe_3$  є ізоструктурними (Таблиця), тому і характер їх дифрактограм подібний.

Таблиця

Кристалохімічні параметри сполук  $Tl_2Te$ ,  $Tl_4PbTe_3$ ,  $PbTe$ 

Сполука	Сингонія	Пр.група	Розрахункові			Літературні		
			a	b	c	a	b	c
$Tl_2Te$	Тетрагон.	I4/mcm	8.931	8.931	12.652	8.929	8.929	12.620
$Tl_4PbTe_3$	Тетрагон.	I4/mcm	8.856	8.856	13.085	8.841	8.841	13.056
$PbTe$	Кубічна	Fm3m	6.466	6.466	6.466	6.461	6.461	6.461

На дифрактограмах зразків підсистеми  $Tl_2Te-Tl_4PbTe_3$  спостерігається закономірне зміщення основних рефлексів, а значення параметрів ґратки, розраховані на основі дифрактограм, змінюються у відповідності до закону Vegarda (Рис.1), що є характерним для утворення твердих розчинів.

За даними ДТА побудовано  $T-x$  діаграму  $Tl_2Te-PbTe$ . Підтверджено конгруентний характер плавлення  $Tl_4PbTe_3$  та евтектичний характер фізико-хімічної взаємодії у підсистемі  $Tl_4PbTe_3-PbTe$  (Рис.2). Гілки первинних кристалізацій вихідного  $PbTe$  та проміжної тернарної сполуки  $Tl_4PbTe_3$  перетинаються у евтектичній точці з координатами 47 мол. %  $PbTe$ , 863 К (нонваріантний процес  $L \leftrightarrow Tl_4PbTe_3 + PbTe$ ).

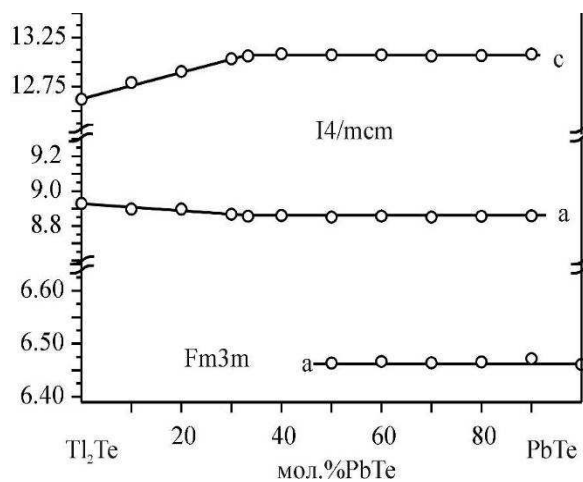


Рис.1. Залежність зміни параметрів ґратки системи  $Tl_2Te-PbTe$

Граничний твердий розчин на основі  $PbTe$  при температурі евтектичного перетворення не перевищує 10 мол. %.

Щодо підсистеми  $Tl_2Te-Tl_4PbTe_3$ , то, з одного боку, розташування точок температурних фазових перетворень на  $T-x$  діаграмі вказують на можливість утворення твердих розчинів, а з іншого – роздвоєння термічних ефектів на термограмах є нетиповим для твердих розчинів. Дослідження мікроструктури підтвердили двофазність зразків у концентраційному інтервалі між  $Tl_4PbTe_3$  і  $PbTe$ , а також високу імовірність наявності залишків сторонньої фази для зразка складу 30 мол. %  $PbTe$  при однофазності зразків збагачених  $Tl_2Te$  (Рис3)

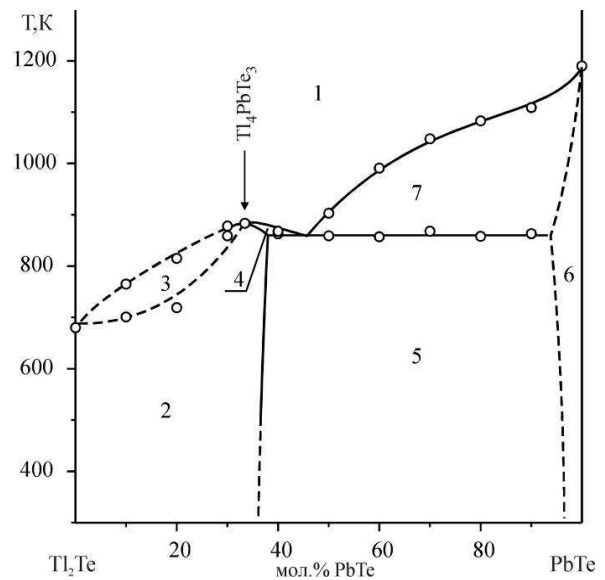


Рис.2.  $T-x$  діаграма системи  $Tl_2Te-PbTe$   
1 – L; 2 –  $\alpha$ - твердий розчин; 3 – L +  $\alpha$ ;  
4 – L +  $\alpha$ ; 5 –  $Tl_4PbTe_3 + PbTe$ ; 6 –  $PbTe$ ;  
7 – L +  $PbTe$

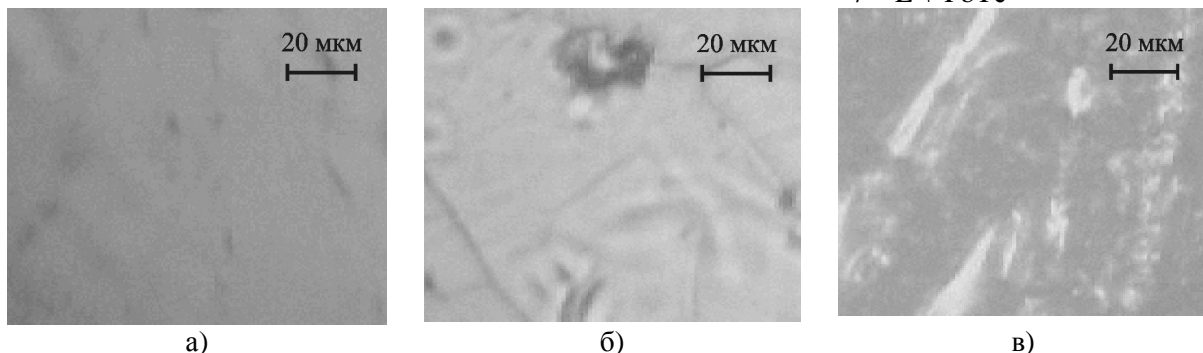


Рис.3. Результати МСА сплавів системи  $Tl_2Te-PbTe$   
(а – 20 мол. %  $PbTe$ , б – 30 мол. %  $PbTe$ , в – 50 мол. %  $PbTe$ )

Співставлення та аналіз літературних даних відносно фазових рівноваг у системі  $Tl_2Te-PbTe$  вказують на високу імовірність формування неперервних рядів твердих розчинів на основі  $Tl_2Te$  і  $Tl_4PbTe_3$ . Водночас, є підстави вважати, що за даних умов синтезу (температури та часу відпалу) у системі не в повній мірі досягається рівноважний стан. З огляду на сказане, фазові рівноваги у системі  $Tl_2Te-PbTe$  потребують подальшого уточнення.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Берг Л.Г., Латыпов З.М., Четкин Р.М. Исследование системы  $PbTe-Tl_2Te$  // Докл. АН СССР. –1969. –Т.185, №2. –С.335-337.
2. Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системе  $Tl_2S-SnS$  // Неорган. материалы. –1979. –Т.15, №3. – С.530-531.
3. Али Аларик Готук, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системах  $Tl_2Se-SnSe$  и  $Tl_2Se-PbSe$  // Неорган. материалы. –1978. – Т.14, №3. – С.587-589.
4. Али Аларик Готук, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовое равновесие в системе  $Tl_2S-PbS$  // Неорган. материалы. –1979. –Т. 15, №8. – С. 851-853.
5. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. - М.: Наука. –1975. –220 с.
6. Bradtmoeller S., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von  $SnTl_4Te_3$  und  $PbTl_4Te_3$  // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. –1993. – S. 1155-1160.
7. Holland T.J.B. and Redfern S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. // Mineralogical Magazine. –1997. V. 61. –P.65-77.

### SOME FEATURES OF THE PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE $Tl_2Te-PbTe$ SYSTEM

**Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Barchij I.Ye., Peresh E.Yu.**

The  $Tl_2Te-PbTe$  system was reexamined by X-ray powder diffraction, differential thermal and microstructure analysis.  $Tl_4PbTe_3$  melted congruently were confirmed. The eutectic interaction in the  $Tl_4PbTe_3-PbTe$  subsystem were established. Comparison and analysis of the experimental and literature data's have shown the necessity of the  $Tl_2Te-Tl_4PbTe_3$  subsystem reexamination.