

УДК546.536

ПРО МОЖЛИВІСТЬ УТВОРЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ У СИСТЕМАХ ЗА УЧАСТЮ СКЛАДНИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ТИПУ Tl_4XY_3 (X - Sn, Pb; Y- S, Se, Te)

Філеп М.Й., Сабов М.Ю.

*Ужгородський національний університет, хімічний факультет,
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000*

Останні роки активно проводяться дослідження складних халькогенідів талію як перспективних термоелектричних властивостей [1]. Викликано це багатьма причинами. Талій за своєю хімічною та кристалохімічною природою схожий на лужні метали (найбільш характерна ступінь окиснення +1, йонний радіус близький до йонного радіусу калію, тощо). Крім того талій відноситься до важких металів і тому його присутність у напівпровідниках має покращувати термоелектричну добротність матеріалу по причині зменшення теплопровідності. Особливу увагу викликають фази, що кристалізуються у структурному типі Tl_5Te_3 , зокрема Tl_9BiTe_6 [2]. Викликано це особливостями кристалічної структури Tl_5Te_3 [3].

Обрані нами для дослідження складні халькогеніди типу Tl_4XY_3 також належать до структурного типу Tl_5Te_3 . Сполука Tl_5Te_3 відноситься до просторової групи $I4/mcm$. Два із чотирьох кристалографічних позицій займає Te (4a, 8h), інші два займає Tl (4c, 16l). Співставлення міжатомних віддалей, координаційного оточення талію у різних талієвих сполуках показали, що Tl у кристалографічній позиції 4c знаходиться у вигляді Tl^{+2} , а у 16l – у формі Tl^{+1} . Тому формула Tl_5Te_3 може бути записана у вигляді $Tl_4^{+1}Tl^{+2}Te_3$ [4].

Атоми Tl, що займають позиції 4c можуть повністю заміщатися на атоми інших елементів при цьому утворюються

тернарні сполуки: Tl_4XTe_3 (X = Sn або Pb) [5, 6]. У літературі є відомості про аналогічні сульфідні та селенідні сполуки. Кристалічна структура всіх їх ізотипна [7,], окрім Tl_4PbS_3 , кристалічна структура якої не встановлена.

Сполуки даного типу мають високі термоелектричні показники. Ці властивості роблять дану групу перспективною для подальших досліджень. Одним із шляхів покращення параметрів є використання не чистих сполук, а твердих розчинів на її основі.

Утворення твердих розчинів пов'язане із явищем ізоморфізму. Ізоморфізм – це властивість атомів різних хімічних елементів або груп атомів замінювати один одного у кристалічній структурі. Ізоморфізм приводить до утворення ізоморфних сумішей (твердих розчинів заміщення) склад яких, у певних визначених межах, змінюється неперервно і поступово.

Метою даного дослідження було: розглянути можливість утворення твердих розчинів у системах:

- | | |
|---------------------------|--------|
| $Tl_4PbS_3 - Tl_4PbSe_3$ | (I) |
| $Tl_4PbS_3 - Tl_4PbTe_3$ | (II) |
| $Tl_4PbSe_3 - Tl_4PbTe_3$ | (III) |
| $Tl_4SnS_3 - Tl_4SnSe_3$ | (IV) |
| $Tl_4SnS_3 - Tl_4SnTe_3$ | (V) |
| $Tl_4SnSe_3 - Tl_4SnTe_3$ | (VI) |
| $Tl_4PbS_3 - Tl_4SnS_3$ | (VII) |
| $Tl_4PbSe_3 - Tl_4SnSe_3$ | (VIII) |
| $Tl_4PbTe_3 - Tl_4SnTe_3$ | (IX) |

Для оцінки можливості утворення твердих розчинів використовують різні критерії.

Розмірний критерій Гольдшміда, враховує різницю у розмірах іонів, що заміщаються. Вважається, що при різниці не більше 15% є висока ймовірність утворення неперервних рядів твердих розчинів. Однак, даний критерій не дає завжди адекватних результатів, наприклад для пари $\text{Na}^+ - \text{Cu}^+$ (при однаковості радіусів іонів) ізоморфні суміші не утворюються, а пара $\text{Si}^{+4} - \text{Al}^{+3}$ ($\Delta r = 46\%$) утворює ідеальні ізоморфні суміші. Пояснюється це різною фізико-хімічною природою іонів, що заміщуються.

Урусовим було запропоновано енергетичний критерій, який мав би враховувати енергетичні характеристики як елементів, що заміщаються, так і сполук, у яких відбувається заміщення. В основі даного критерію є оцінка можливості утворення ізоморфної суміші за обрахунком критичних температури її розпаду:

$$T_{kp} = \frac{C}{4} * Z_M * Z_X * m * v * \left(\frac{\Delta r}{R}\right)^2 \quad (1)$$

де,

C - стала, для халькогенідів рівна 15 ккал

Z – формальні іонні заряди

R – міжатомна віддаль

n = 3

v - координаційне число

Δr – різниця іонних радіусів

m = k + 1, для кристалу типу $(M,L)_k X_1$

Недоліком даного методу є неоднозначність параметрів, що входять у вираз для обчислення T_{kp} . Існують також і інші критерії ізоморфізму, але область їх використання є теж обмеженою.

Враховуючи те, що як Sn^{+2} , Pb^{+2} так і S^{2-} , Se^{2-} і Te^{2-} мають ізоелектронну валентну оболонку, основним критерієм при розгляді можливості утворення твердих розчинів, між відповідними тернарними фазами, нами було вибрано розмірний критерій (таблиця 1).

Таблиця 1

Різниця іонних радіусів іонних пар

Пари іонів, що заміщаються	Δr , %
$\text{S}^{2-} - \text{Se}^{2-}$	7,07
$\text{S}^{2-} - \text{Te}^{2-}$	16,74
$\text{Se}^{2-} - \text{Te}^{2-}$	10,41
$\text{Sn}^{2+} - \text{Pb}^{2+}$	0,84

Співставлення іонних радіусів відповідних іонних пар вказує на високу ймовірність утворення широких областей твердих розчинів у системах: I, III, IV, VI, VII, VIII, IX

При виборі систем на предмет вивчення можливості утворення твердих розчинів окрім критерію Гольдшміда, ми врахували і інші фактори, а саме: характер плавлення вихідних сполук (Tl_4SnS_3 та Tl_4PbS_3 плавляться інконгруентно), та наявність структурних даних (відомості про структуру Tl_4PbS_3 у літературі відсутні). Таким чином, системи на основі Tl_4SnS_3 і Tl_4PbS_3 нами у даній роботі не розглядалися.

Узагальнюючи сказане, тільки системи III, VI, VIII, IX відповідали поставленим нами критеріям, із яких для експериментального дослідження були обрані III і IX.

Синтез вихідних сполук проводився прямим однотемпературним методом із елементарних компонентів з подальшим відпалом. Максимальна температура синтезу була на 50 К вище, а температура відпалу на 50 К нижче температури плавлення тернарних сполук. Тривалість відпалу – 168 годин. Ідентифікацію взірців проводили методом рентгенівського фазового аналізу (РФА).

У системах $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3 - \text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ і $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3 - \text{Tl}_4\text{PbTe}_3$ здійснено синтез сплавів через кожні 20 мол %. Синтез сплавів $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3 - \text{Tl}_4\text{PbTe}_3$ проводився протягом 24 годин при максимальній температурі $T = 923$ К. Відпал проводився протягом 168 годин при максимальній температурі $T = 673$ К. Синтез сплавів $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3 - \text{Tl}_4\text{SnTe}_3$ проводився протягом 24 годин при максимальній температурі на 50 К вище, а відпал проводився протягом 168 годин при

максимальній температурі на 50 К нижче температури плавлення тернарних сполук. Одержані взірці досліджували методом РФА. За допомогою програми UnitCell були розраховані параметри ґратки одержаних зразків (рис.1,2).

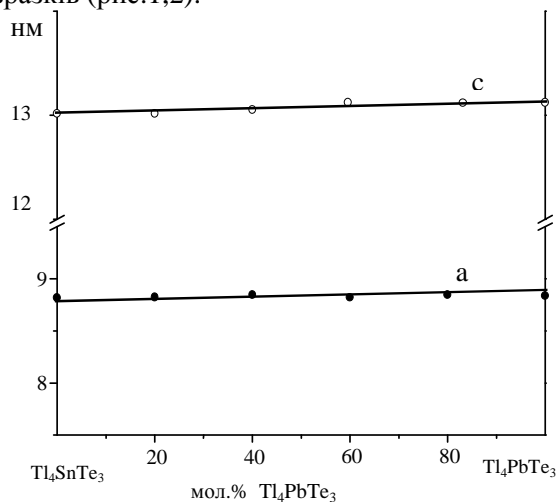
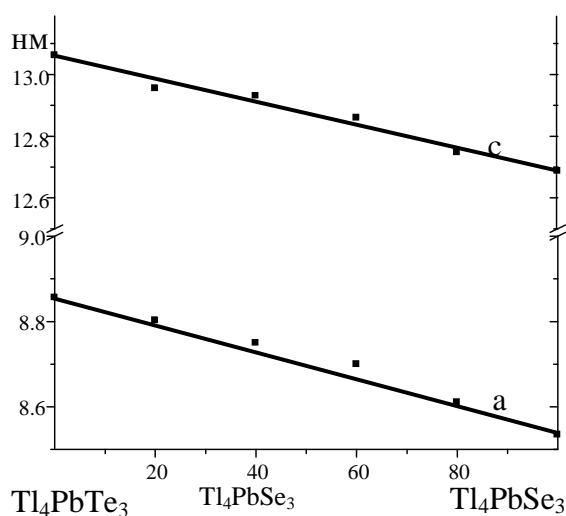


Рис 1. Зміна параметрів ґратки у системі Tl_4SnTe_3 - Tl_4PbTe_3



ABOUT POSSIBILITY OF SOLID SOLUTION FORMATION IN SYSTEMS OF Tl_4XY_3 (X - Sn, Pb; Y- S, Se, Te) TYPE CHALCOGENIDES

Filep M.J., Sabov M.Yu.

Possibility of formation of solid solutions in systems on the basis of Tl_4XY_3 (X - Sn, Pb; Y- S, Se, Te) were observed. The formation of unlimited solid solutions in the Tl_4PbTe_3 – Tl_4SnTe_3 and Tl_4PbSe_3 – Tl_4PbTe_3 systems the were established.

Рис. 2. Зміна параметрів ґратки у системі Tl_4PbSe_3 – Tl_4PbTe_3

В обох системах спостерігається лінійна зміна параметрів ґратки згідно закону Вегарда, що вказує на утворення твердих розчинів у досліджуваних системах.

Література

1. McGuire Michael A, Reynolds Thomas K., Disalvo Francis J. Exploring thallium compounds as thermoelectric materials : Seventeen new thallium chalcogenides // Chemistry of materials.– 2005.– Vol. 17, №11.– p. 2875-2884
2. B. Wolfing. Tl_9BiTe_6 : A New Thermoelectric Material with Record Efficiencies: Ph.D. thesis, Universitat Konstanz, 2000.
3. S. Bhan and K. Schubert. Kristallstruktur von Tl_5Te_3 und Tl_2Te_3 // Journal of the Less-Common Metals.–1970.– V.20.– P. 229–235.
4. K. J. Nordell and G. J. Miller. Electronic Structure, Superconductivity and Substitution Patterns in Tl_5Te_3 // Journal of Alloys and Compounds.–1996.–V.241.–P.51–62.
5. Bradtmoeller S, Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von $SnTl_4Te_3$ und $PbTl_4Te_3$ // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.–1993.–Bd. 619.–S. 1155-1160.
6. del Bucchia S., Jumas J.C, Philippot E., Maurin M. Etude dans le systeme (SnS)-(Tl_2S). Structure cristalline de $Tl_4Sn S_3$ // Revue de Chimie Minerale.–1981.– V 18.– P. 224-234.
7. Bradtmoeller S., Kremerr K., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von $SnTl_4Se_3$ mit einer Anmerkung zu $TlSe$ // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1994. – Bd. 620.– S. 1073-1080.