

УДК 544.016.2:(546.683+546.81+546.221+546.23+546.24)

## ОСОБЛИВОСТІ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМАХ ЗА УЧАСТЮ СПОЛУК $Tl_4Sn(Pb)Y_3$ , ( $Y=S, Se, Te$ )

Філеп М.Й., Сабов М.Ю.

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

Вузькозонні напівпровідники знаходять використання як робочі елементи термоелектричних пристроїв. Серед них практичне застосування знайшли  $Bi_2Te_3$ ,  $PbTe$ ,  $Sb_2Te_3$  та сплави на їх основі. Термоелектрична добротність даних матеріалів ( $ZT$ ) не перевищує 1 [1]. З метою досягнення вищих значень термоелектричної добротності останнім часом значно активізувались дослідження складних халькогенідів. Зокрема, перспективними термоелектричними матеріалами є складні халькогеніди Талію, які кристалізуються у структурному типі  $Cr_5B_3$  [2], серед них сполуки типу  $Tl_4Sn(Pb)Y_3$  ( $Y=S, Se, Te$ ), які утворюються у системах  $Tl_2Y-XY$ , є ізотипними та володіють високими значеннями термоелектричної добротності [3].

Один із способів підвищення термоелектричної добротності полягає у зменшенні фононної складової теплопровідності матеріалу, шляхом використання не чистих сполук, а твердих розчинів на їх основі.

Оцінка можливості утворення твердих розчинів у системах за участю сполук  $Tl_4Sn(Pb)Y_3$  за різними критеріями (іонні радіуси) [4,5] показала високу імовірність їх утворення.

Однак, при цьому не враховувались особливості фізико-хімічної взаємодії у четверних системах, де реалізуються перерізи  $Tl_4SnY_3-Tl_4PbY_3$  та  $Tl_4Sn(Pb)Y_3^1-Tl_4Sn(Pb)Y_3^2$ , зокрема квазібінарність цих перерізів. З огляду на сказане, метою даної роботи є оцінка квазібінарності перерізів за участю сполук  $Tl_4XY_3$  ( $X=Sn, Pb$ ;  $Y=S, Se, Te$ ).

При розгляді особливостей взаємодії у досліджуваних системах, відповідно до правил полієдризациї [6], нами брались до уваги лише сполуки з конгруентним характером плавлення.

Згідно літературних даних у системах реалізується ряд квазібінарних перерізів.

Системи  $Tl-Y$  характеризуються утворенням конгруентних сполук типу  $Tl_2Y$ , а у системі  $Tl-Se$  також існує стабільна сполука  $TlSe$  [7]. У системах  $Sn-Y$  та  $Pb-Y$  існують сполуки типу  $SnY$  та  $PbY$ , а у системах  $Sn-S$  та  $Sn-Se$  ще і сполуки  $SnS_2$  та  $SnSe_2$ , із конгруентним характером плавлення [7,8]. У системах  $Tl-Sn$ ,  $Tl-Pb$  та  $Sn-Pb$  існування сполук з конгруентним характером плавлення не підтверджено [7,8].

Системи  $SnY-PbY$  є квазібінарними [9]. Утворення неперервних рядів твердих розчинів (НРТР) відбувається лише у системі  $SnTe-PbTe$ . Дані щодо системи  $SnS-PbS$  є суперечливими. Згідно [10] у даній системі знайдено тернарну сполуку  $PbSnS_2$ . Подальші дослідження не підтверджують існування даної сполуки [9]. Аналіз структурних даних щодо  $SnS$ ,  $PbS$  та  $PbSnS_2$  вказують на те, що дана тернарна фаза імовірно за все є твердим розчином на основі  $SnS$ .

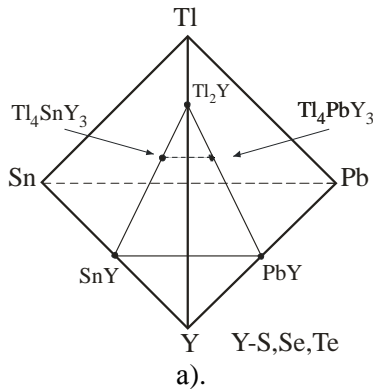
Системи  $Tl_2Y-SnY$  та  $Tl_2Y-PbY$  є квазібінарними. Для всіх систем типу  $Tl_2Y-SnY$  та  $Tl_2Y-PbY$  характерним є утворення сполук типу  $Tl_4SnY_3$  та  $Tl_4PbY_3$  які плавляться конгруентно, крім сполук  $Tl_4SnS_3$  та  $Tl_4PbS_3$  які утворюються за перитектичними реакціями [3].

У системах  $T_2Y-SnY$  та  $Tl_2Y-PbY$ , крім систем  $Tl_2S-SnS$  та  $Tl_2S-PbS$ , спостерігається утворення твердих розчинів між сполуками  $Tl_2Y-Tl_4SnY_3$  та  $Tl_2Y-$

$Tl_4PbY_3$ . Тому у системі  $Tl_2Y-Tl_4SnY_3-Tl_4PbY_3$  можливе утворення широких областей гомогеності.

Системи  $Tl_2Y^1-Tl_2Y^2$  відносяться до квазібінарних [11,12]. Утворення сполук у даних системах не підтверджено.

Системи  $SnS-SnTe$  та  $SnSe-SnTe$  відносяться до евтектичного типу, а у системі  $SnS-SnSe$  існує неперервний ряд твердих розчинів з мінімумом на кривій ліквідуса [9].



Системи  $PbY^1-PbY^2$  характеризуються необмеженою розчинністю у рідкій та твердій фазах. Лише у системі  $PbS-PbTe$  при охолодженні відбувається спінодальний розпад твердих розчинів [13].

Таким чином, системи за участю сполук  $Tl_4Sn(Pb)Y_3$  з катіонним заміщенням лежать у потрійних системах  $Tl_2Y-PbY-SnY$  (рис.1.а), а з аніонним заміщенням – у четверних взаємних системах  $Tl_2Y^1-Tl_2Y^2-Sn(Pb)Y^1-Sn(Pb)Y^2$  (рис.1.б).

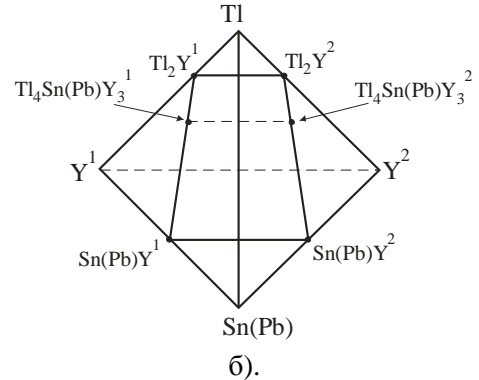


Рис. 1. Загальний вигляд тетраєрних систем: а).  $Tl-Sn-Pb-S(Se,Te)$  та б).  $Tl-Sn(Pb)-Y^1-Y^2$

Перерізи  $Tl_4SnY_3-Tl_4PbY_3$  реалізуються у потрійних системах  $Tl_2Y-PbY-SnY$ , бічними сторонами яких є квазібінарні перерізи. Тому квазібінарність перерізу  $Tl_4SnTe_3-Tl_4PbTe_3$  не викликає сумніву (рис. 2). Але у четверних системах  $Tl-Sn-Pb-S(Se)$  існують стабільні сполуки  $SnS_2$  та  $SnSe_2$ , як наслідок перерізи  $Tl_4SnY_3-Pb$  та  $Tl_2SnY_3-Pb$  перетинають потрійну систему  $Tl_2Y-PbY-SnY$ . У зв'язку з цим виникає необхідність доказу квазіпотрійності систем  $Tl_2S(Se)-PbS(Se)-SnS(Se)$  (рис.2).

Переріз  $Tl_4SnS_3-Tl_4PbS_3$  може бути лише частково квазібінарним внаслідок інконгруентного характеру плавлення даних сполук. У системах  $Tl_2Se(Te)-SnSe(Te)-PbSe(Te)$  за умов квазібінарності наявні також взаємні системи  $Tl_4SnSe_3(Te_3) + PbSe(Te) \leftrightarrow Tl_4PbSe_3(Te_3) + SnSe(Te)$  (точка 1 рис. 3.).

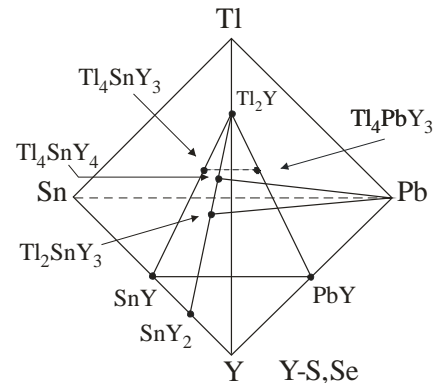


Рис.2 Загальний вигляд тетраєрних систем  $Tl-Sn-Pb-S(Se)$

Для встановлення квазібінарності перерізів використовують експериментальний метод В. Гюртлера [14], згідно якого досліджується фазовий склад сплаву, що знаходиться у точці перетину підсистем взаємної системи (рис. 3).

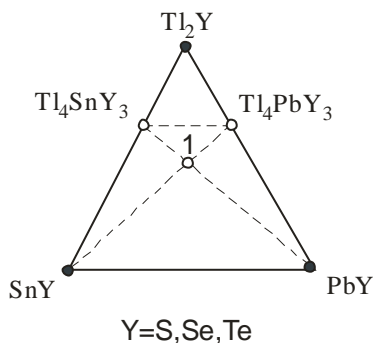


Рис. 3. Схема вибору складів зразків відповідно до методу В. Гюртлера у квазіпотрійних системах Tl-Sn-Pb-Y

Слід зазначити, що дослідження фазового складу точки 1 (рис. 3) дає змогу встановити квазіпотрійність систем Tl<sub>2</sub>Se(Te)-SnSe(Te)-PbSe(Te) або квазібінарність перерізу Tl<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>(Se<sub>3</sub>)-Pb. Одночасно за умови квазіпотрійності потрійної системи по фазовому складу цієї

точки встановлюється квазібінарність однієї із підсистем відповідної взаємної системи.

Перерізи Tl<sub>4</sub>Sn(Pb)Y<sub>3</sub><sup>1</sup>-Tl<sub>4</sub>Sn(Pb)Y<sub>3</sub><sup>2</sup> реалізуються у взаємних системах Tl<sub>2</sub>Y<sup>1</sup>-Tl<sub>2</sub>Y<sup>2</sup>-Sn(Pb)Y<sup>1</sup>-Sn(Pb)Y<sup>2</sup>, у зв'язку з цим, незважаючи на те, що за критеріями ізоморфізму у даних системах є висока ймовірність утворення твердих розчинів, їх квазібінарність потребує доказу.

Існування сполук SnY<sub>2</sub>, Tl<sub>4</sub>SnY<sub>3</sub> та Tl<sub>2</sub>SnY<sub>3</sub> не впливає на квазіпотрійність у взаємній системі Tl<sub>2</sub>Y<sup>1</sup>-Tl<sub>2</sub>Y<sup>2</sup>-SnY<sup>1</sup>-SnY<sup>2</sup>.

Для доказу квазібінарності перерізів у квазіпотрійних системах Tl<sub>2</sub>Y<sup>1</sup>-Tl<sub>2</sub>Y<sup>2</sup>-SnY<sup>1</sup>-SnY<sup>2</sup> необхідно дослідити фазовий склад сплавів у точці перетину досліджуваних перерізів (рис.4.а). Можливі взаємні системи наведені у таблиці 1.

Таблиця 1. Взаємні системи у квазіпотрійних системах Tl<sub>2</sub>Y<sup>1</sup>-Tl<sub>2</sub>Y<sup>2</sup>-Sn(Pb)Y<sup>1</sup>-Sn(Pb)Y<sup>2</sup>

1). 3Tl <sub>2</sub> Y <sup>1</sup> + Tl <sub>4</sub> XY <sub>3</sub> <sup>2</sup> ↔ 3Tl <sub>2</sub> Y <sup>2</sup> + Tl <sub>4</sub> XY <sub>3</sub> <sup>1</sup>	
2). Tl <sub>2</sub> Y <sup>1</sup> + XY <sup>2</sup> ↔ Tl <sub>2</sub> Y <sup>2</sup> + Tl <sub>4</sub> XY <sub>3</sub> <sup>2</sup>	2'). Tl <sub>2</sub> Y <sup>2</sup> + XY <sup>1</sup> ↔ Tl <sub>2</sub> Y <sup>1</sup> + Tl <sub>4</sub> XY <sub>3</sub> <sup>2</sup>
3). 6Tl <sub>2</sub> Y <sup>1</sup> + 3XY <sup>2</sup> ↔ 2Tl <sub>4</sub> XY <sub>3</sub> <sup>1</sup> + Tl <sub>4</sub> XY <sub>3</sub> <sup>2</sup>	3'). 6Tl <sub>2</sub> Y <sup>2</sup> + 3XY <sup>1</sup> ↔ 2Tl <sub>4</sub> XY <sub>3</sub> <sup>2</sup> + Tl <sub>4</sub> XY <sub>3</sub> <sup>1</sup>
4). Tl <sub>2</sub> Y <sup>1</sup> + XY <sup>2</sup> ↔ Tl <sub>2</sub> Y <sup>2</sup> + XY <sup>1</sup>	
5). Tl <sub>4</sub> XY <sub>3</sub> <sup>1</sup> + XY <sup>2</sup> ↔ Tl <sub>2</sub> Y <sup>2</sup> + XY <sup>1</sup>	5'). Tl <sub>4</sub> XY <sub>3</sub> <sup>2</sup> + XY <sup>1</sup> ↔ Tl <sub>2</sub> Y <sup>1</sup> + XY <sup>2</sup>
6). Tl <sub>4</sub> XY <sub>3</sub> <sup>1</sup> + XY <sup>2</sup> ↔ Tl <sub>4</sub> XY <sub>3</sub> <sup>2</sup> + XY <sup>1</sup>	

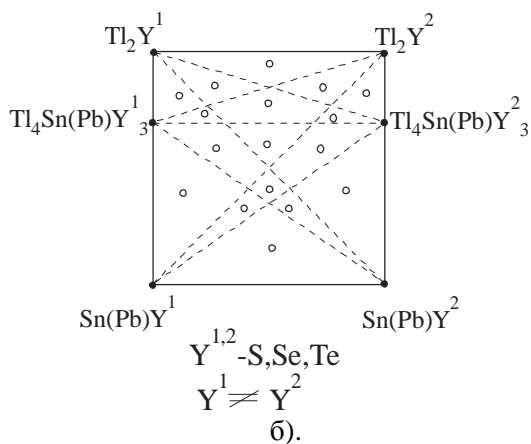
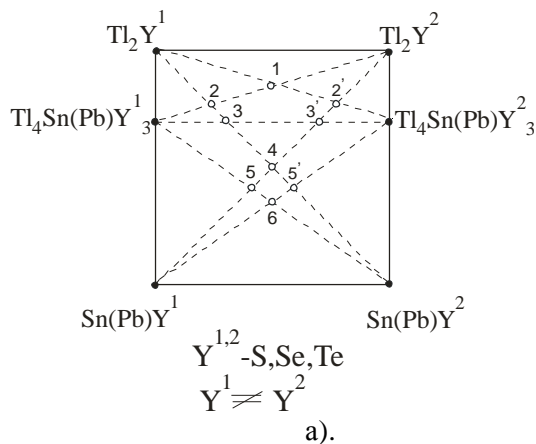


Рис. 4. Схема вибору складів зразків: а). Відповідно до методу В. Гюртлера б). Вибрані з врахуванням особливостей досліджуваних систем

Метод Гюртлера є ефективним для доказу квазібінарності перерізів лише у тих випадках, якщо досліджувані фази володіють

різними кристалічними структурами, а відтак системами рефлексів на дифрактограмах.

Але враховуючи те, що частина сполук у системах Tl-Sn-Pb-Y та Tl-Sn(Pb)-Y<sup>1</sup>-Y<sup>2</sup> володіють подібною кристалічною структурою [3] доцільним є

експериментальне вивчення фазового складу зразків, які розміщуються всередині можливих квазіпотрійних областей (рис 4. б).

#### Висновки

Встановлено, що у всіх системах на основі сполук типу  $Tl_4Sn(Pb)Y_3$  однозначно квазібінарним є лише переріз  $Tl_4SnTe_3$ - $Tl_4PbTe_3$ . Перерізи на основі сульфідних фаз можуть бути лише частково квазібінарні, а квазібінарність всі інші потребує доказу.

Для встановлення квазібінарності досліджуваних перерізів розроблено план експериментального дослідження.

#### Література

1. Шевельков А. В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов.- Успехи химии.-Т.77(1).-2008.-21 с.
2. B. Wolfing.  $Tl_9BiTe_6$ : A New Thermoelectric Material with Record Efficiencies: Ph.D. thesis, Universitat Konstanz, 2000
2. B. Wolfing.  $Tl_9BiTe_6$ : A New Thermoelectric Material with Record Efficiencies: Ph.D. thesis, Universitat Konstanz, 2000.
3. Малаховська-Росоха Т. О. Системи  $Tl$ - $Sn(Pb)$ - $S(Se, Te)$ : фазові рівноваги, одержання монокристалів тернарних сполук та їх властивості: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.01 "Неорганічна хімія" /Малаховська-Росоха Т. О.- Ужгород, 2010. – 19 с.
4. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. - М.: 1987.-231с.

5. Бацанов С.С. Структурная химия (факты и зависимости).- Диалог-МГУ, 2000.-348с.

6. Захаров А.М. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами.-М.-Металургия.-1985.-135 с.

7. П. Н. Лякишев. Диаграммы состояния двойных металлических систем.- М.- Машиностроение.-Т.3. ч.1.-2001.-872 с.

8. П. Н. Лякишев. Диаграммы состояния двойных металлических систем.- М.- Машиностроение.-Т.3. ч.2.-2001.-872 с.

9. Д. И. Блецкан. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе // Ужгород: ВАТ "Видавництво "Закарпаття"-Т.1.-2004.-С.292

10. Минералы. Справочник.-М.: Из-во АН СССР, 1960.-Т.1.

11. Asadov M.M., Babanly M.B., Kuliev A.A. Phase equilibria in the systems  $Tl_2S$ - $Tl_2Se$  and  $Tl_2S$ - $Tl_2Te$ .-Inorg. Mater.- V.13.-1977.- p 1232–1233

12. I. Mucha, Z. Sztuba, and W. Gawel. Phase studies on the quasi-binary Thallium(I) Selenide-Thallium(I) Telluride system.- Journal of Phase Equilibria.-Vol. 24.-No. 2.-2003.

13. Волихов А.А., Яшина Л.В., Штанов В.И. О взаимодействии халькогенидов германия, олова и свинца в квазибинарных системах.- Неорганические материалы.-Т. 42.-№6.-2006.- с.662-671.

14. Барчій І.С., Переш Є.Ю., Різак М.В., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги: Навчальний посібник.-Ужгород:ВАТ «Видавництво «Закарпаття», 2003.-212с.

## PECULIARITIES OF THE PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN SYSTEMS BASED ON THE COMPOUNDS $Tl_4Sn(Pb)Y_3$ , (Y=S,Se,Te)

Filep M. J., Sabov M.Yu.

Possible quasibinary sections in quasiternary systems  $Tl_2Y$ - $PbY$ - $SnY$  and reciprocal systems  $Tl_2Y^1$ - $Tl_2Y^2$ - $SnY^1$ - $SnY^2$  was established. Experimental plan for establishing of quasibinary sections  $Tl_4SnY_3$ - $Tl_4PbY_3$  and  $Tl_4Sn(Pb)Y_3$ - $Tl_4Sn(Pb)Y_3$  was elaborated.