

УДК 544.016.2:(546.683+546.812+546.221+546.23)

ВСТАНОВЛЕННЯ КВАЗІБІНАРНИХ ПЕРЕРІЗІВ КОНЦЕНТРАЦІЙНОЇ ПЛОЩИНИ $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$

Філеп М.Й.¹, Сабов М.Ю.¹, Барчій І.Є.¹, Соломон А.М.²

¹Ужгородський національний університет, хімічний факультет, вул. Підгірна, 46,
м. Ужгород, 88000

²Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21,
м. Ужгород, 88017

Розвиток сучасної промисловості та новітні технології потребують нових та більш ефективних термоелектричних матеріалів [1].

Основними матеріалами, які використовуються у сучасних термоелектричних елементах є PbTe, Bi_2Te_3 , (леговані Sn, Sb, In, Se та різні за складом композиційні матеріали на їх основі (граничні та необмежені тверді розчини)[2].

Перспективними матеріалами є тернарні халькогеніди Sn, Pb та Tl, що кристалізуються у структурному типі Cr_5B_3 . До них належать і сполуки типу Tl_4XY_3 (X-Sn,Pb; Y-S,Se,Te). Серед даних сполук найвищими значеннями термоелектричної добротності володіють Tl_4SnS_3 та Tl_4SnSe_3 [3]. Їх ізоструктурність та близькість параметрів елементарної ґратки [3] вказує на можливість формування широких областей твердих розчинів між ними. Практичний інтерес також можуть викликати і евтектичні суміші на їх основі.

Переріз $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$ реалізується у четверній системі Tl-Sn-S-Se у концентраційній площині $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$ (рис.1).

Дана площина характеризується наявністю чотирьох тернарних фаз: Tl_4SnSe_3 володіє конгруентним характером плавлення, Tl_4SnS_3 ($L+Tl_2S \leftrightarrow Tl_4SnS_3$, 626 K) та $Tl_2Sn_2S_3$ ($L+nTm-SnS \leftrightarrow Tl_2Sn_2S_3$, 679 K) – інконгруентним, а $Tl_2Sn_2Se_3$ твердофазно розкладається ($Tl_2Sn_2Se_3 \leftrightarrow Tl_4SnSe_3+nTm-SnSe$ 640 K) [3]. Враховуючи це, навіть часткова квазібінарність перерізу $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$ потребує доказу.

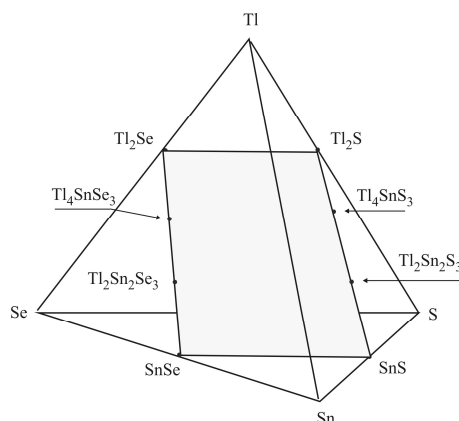


Рис.1. Загальний вигляд четверної системи Tl-Sn-S-Se із нанесеною на ній взаємною системою $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$

При вивченні системи $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$ брались до уваги лише фази з конгруентним характером плавлення. Кількість можливих перерізів між ними складає 4, які перетинаються у трьох точках (рис. 2.).

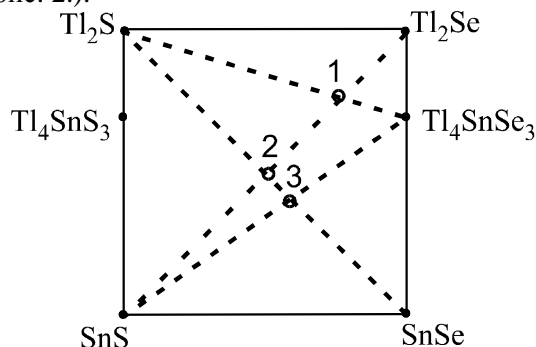


Рис.2. Всі можливі квазібінарні перерізи у взаємній системі $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$.

Квазібінарність перерізів встановлюється експериментально. Для цього використовується метод В.Гюртлера, згідно якого встановлюється фазовий склад сплаву, що знаходиться у точці перетину досліджуваних перерізів [4,5]. При виборі експериментальних точок необхідно врахувати можливість ідентифікації методом

рентгенівського фазового аналізу (РФА), оскільки дифрактограми Tl_4SnSe_3 та Tl_2Se практично ідентичні.

У зв'язку з цим, нами спрогнозовано фазовий склад у точках перетину можливих квазібінарних перерізів ($Tl_2S-Tl_4SnSe_3$, $Tl_2S-SnSe$, $Tl_2Se-SnS$, $SnS-Tl_4SnSe_3$) (рис. 3).

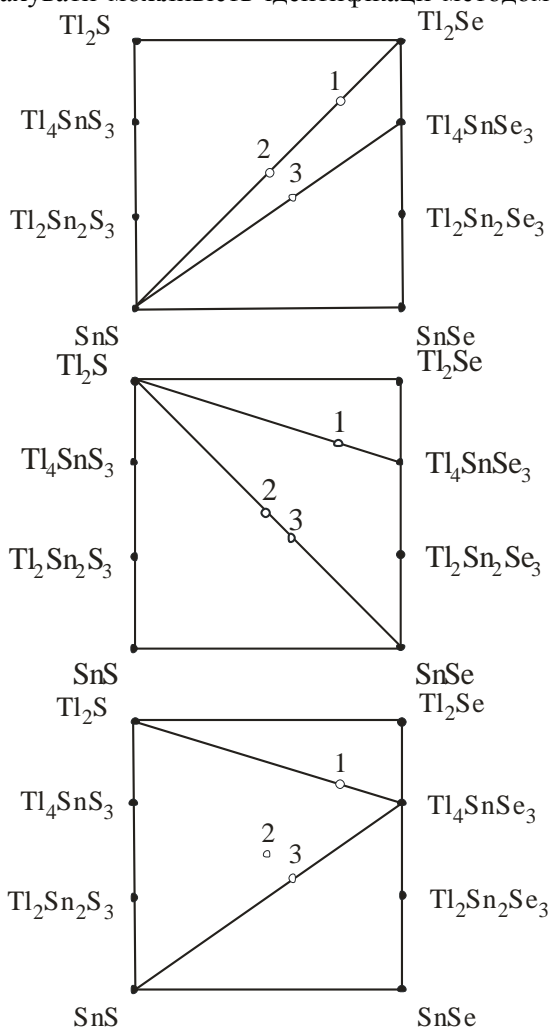


Рис. 3. Фазові поля системи $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$ з урахуванням квазібінарності перерізів(у дужках вказані мольні співвідношення між компонентами):

- А) $Tl_2Se-SnS$ та Tl_4SnSe_3-SnS ;
 Б) $Tl_2S-Tl_4SnSe_3$ та $Tl_2S-SnSe$;
 В) $Tl_2S-Tl_4SnSe_3$ та Tl_4SnSe_3-SnS

Як видно з рис. 3. для виявлення квазібінарних перерізів системи $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$ необхідно здійснити синтез і фазовий аналіз двох точок, які розташовані на перетинах перерізів $SnS-Tl_4SnSe_3$ та $Tl_2S-SnSe$ (3-" $Tl_4Sn_3S_2Se_3$ "), а також $Tl_4SnSe_3-Tl_2S$ та $Tl_2Se-SnS$ (1-" $Tl_6SnS_2Se_3$ "). За фазовим складом точки 2 визначити квазібінарність

перерізів складно, оскільки при різних варіантах розташування фазових полів на його дифрактограмі будуть проявлятися практично ідентичний набір рефлексів Tl_4SnSe_3 або Tl_2Se .

Для встановлення квазібінарності перерізів нами було синтезовано та

А).

- Фазовий склад: 1 - $Tl_2Se-SnS$ (3:1)
 Фазовий склад: 2 - $Tl_2Se-SnS$ (1:1)
 Фазовий склад: 3 - Tl_4SnSe_3-SnS (1:2)

Б)

- Фазовий склад: 1 - $Tl_2S-Tl_4SnSe_3$ (1:1)
 Фазовий склад: 2 - $Tl_2S-SnSe$ (1:1)
 Фазовий склад: 3 - $Tl_2S-SnSe$ (2:3)

В)

- Фазовий склад: 1 - $Tl_2S-Tl_4SnSe_3$ (1:1)
 Фазовий склад: 2 - $Tl_2S-Tl_4SnSe_3-SnS$ (1:1:2)
 Фазовий склад: 3 - Tl_4SnSe_3-SnS (1:2)

досліджено фазовий склад сплавів, які знаходяться у точках перетину 1 та 3.

Фазовий склад сплавів ідентифікували співставленням експериментальних дифрактограм із розрахованими за літературними даними дифрактограмами SnS, SnSe, Tl₂S, Tl₂Se та Tl₄SnSe₃.

Для більшої достовірності отриманих результатів, за допомогою програми Powder Cell [6], було проведено моделювання за участю дифрактограм розрахованих

літературними даними. Дане моделювання дало можливість отримати теоретичну дифрактограму, яка б враховувала зміну інтенсивностей рефлексів від масових часток фаз у цій точці.

Порівняння змодельованих дифрактограм із отриманими експериментальними дифрактограмами наведено на рис.4.

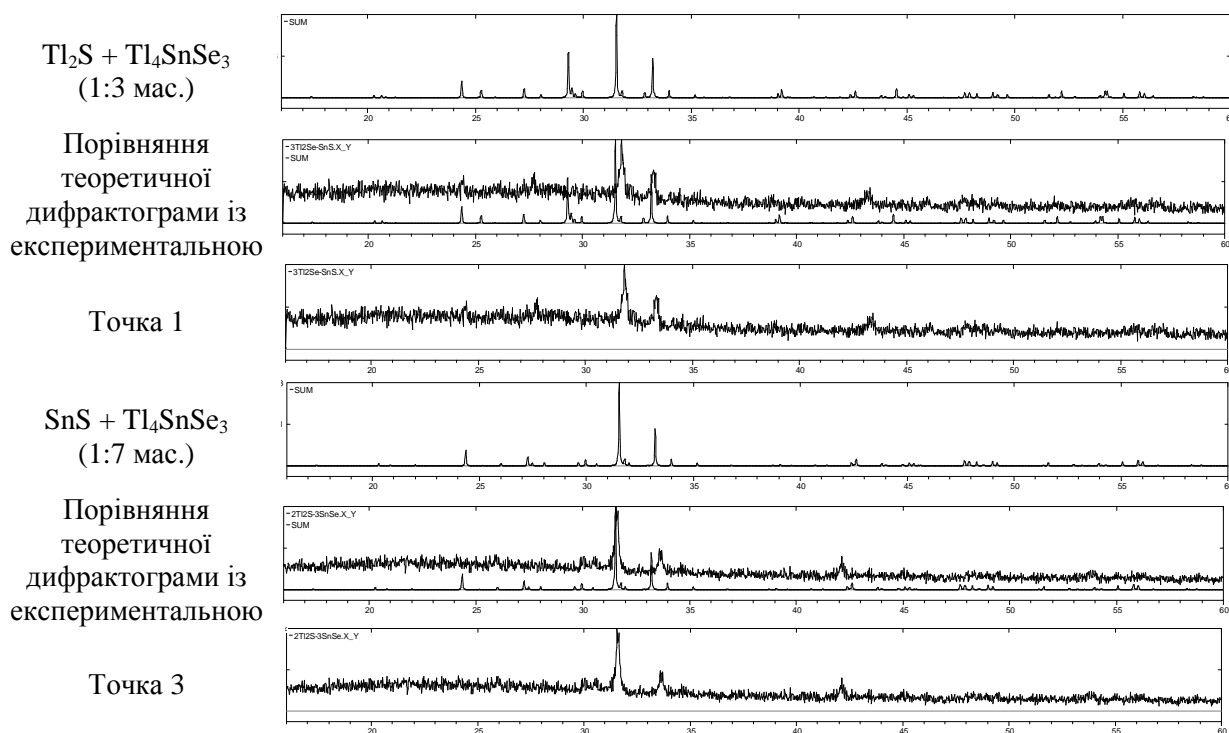


Рис.4 Співставлення експериментальних дифрактограм точок 1 та 3 із змодельованими дифрактограмами, які враховують масові частки фаз

На дифрактограмах зразків точок 1 та 3 знайдено системи рефлексів, які відповідають Tl₂S і Tl₄SnSe₃ та SnS і Tl₄SnSe₃ відповідно (рис.4). Таким чином, нами експериментально встановлено квазібінарність наступних перерізів: Tl₂S–Tl₄SnSe₃ та SnS–Tl₄SnSe₃ (рис.5).

Відповідно до загальноприйнятих правил [4,5], перерізи Tl₂Sn₂S₃–Tl₄SnSe₃ та Tl₄SnS₃–Tl₄SnSe₃ є частково квазібінарними у підсолідусній частині, а переріз SnS–Tl₂Sn₂S₃ є частково квазібінарним у інтервалі існування сполуки Tl₂Sn₂S₃ (рис.6).

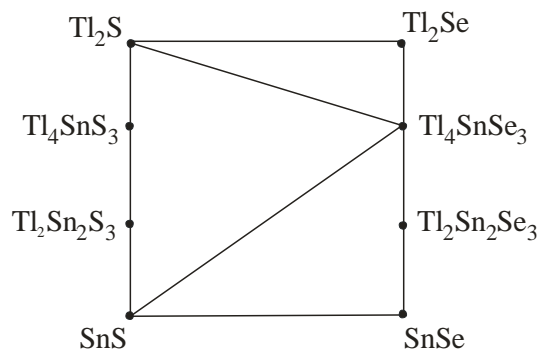


Рис.5. Квазібінарні перерізи системи Tl₂S–Tl₂Se–SnS–SnSe

Для підтвердження часткової квазібінарності перерізів $Tl_2Sn_2S_3-Tl_4SnSe_3$ та $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$ нами здійснено синтез ще двох експериментальних точок, а саме точки 2 та точки, яка розташована на перерізі $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$.

Дослідження фазового складу зразка, який знаходиться у точці 2, вказує на присутність у даному зразку крім системи рефлексів Tl_4SnSe_3 також систему рефлексів, яка відповідає фазі $Tl_2Sn_2S_3$.

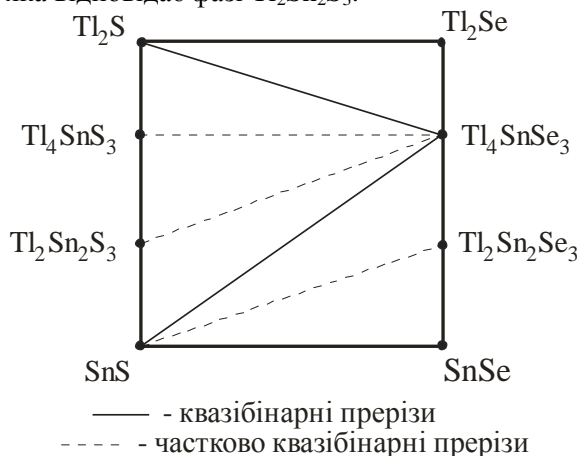


Рис.6 Квазібінарні та частково квазібінарні перерізи системи $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$

На дифрактограмі зразка, який знаходиться на перерізі $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$, із мольним співвідношенням сполук 1:1, знайдено систему рефлексів, яка відповідає

тетрагональній фазі, що вказує на існування широкої області твердих розчинів.

Отже, враховуючи квазібінарність (або часткову квазібінарність) перерізів можливим є розробка оптимальних умов синтезу перспективних термоелектричних матеріалів на основі твердих розчинів та евтектичних сумішей системи $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$

Література

1. Katherine R. Stevens. // *Nanoscope*.- 2010.-V.7.- Issue 1.-P.52-58.
2. Terry M.Tritt and M.A. Subramanian. // *MRS BULLETIN*.-2006.-Vol. 31.-p188-164.
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. Захаров М.А. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами // М.- Металлургия.-1985.-136 с.
5. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги – Ужгород: ВАТ "Видавництво "Закарпаття", 2003. – 212 с.
6. Печарский В.К.,Завалий П.Ю., Аксельруд Л.Г. и др. // *Вестник Львовского ун-та. Сер. хим.*– 1984.– Вып.25.– 9 с.

TRIANGULATION OF $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$ CONCENTRATION SURFACE

Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchij I.E., Solomon A.M.

The triangulation of $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$ concentration surface was carried out. Two quasibinary ($Tl_2S-Tl_4SnSe_3$, $SnS-Tl_4SnSe_3$) and three partly quasibinary ($Tl_2Sn_2S_3-Tl_4SnSe_3$, $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$, $SnS-Tl_2Sn_2Se_3$) sections are discovered. In $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$ system forming of wide fields of solid solutions is possible.