

УДК 544.016:(546.221.1 + 546.683.1 + 546.302)

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Tl_2S-TiS_2

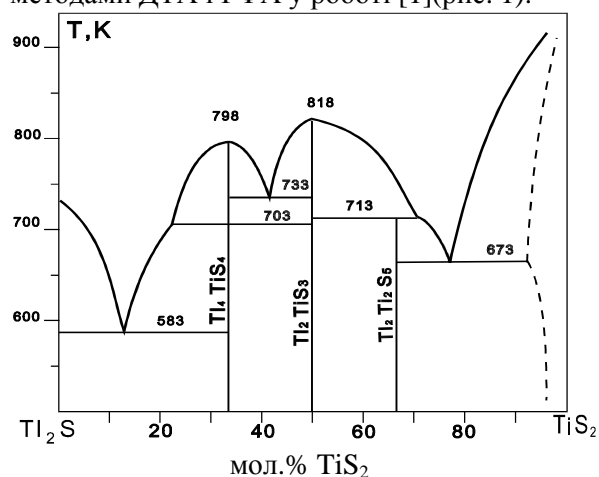
Севрюков Д.В., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю.

ДВНЗ „Ужгородський національний університет”, вул. Підгірна, 46, м. Ужгород,

88000, Україна. E-mail: dmsev@ukr.net

Одним із можливих шляхів пошуку нових матеріалів і розробки оптимальних умов їх синтезу є дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем, які відображають фізико-хімічну взаємодію компонентів, фазовий склад, характер утворення проміжних сполук та межі існування твердих розчинів на їх основі. Серед розмаїття халькогенідних систем значна увага приділяється дослідженню характеру взаємодії у складних халькогенідних системах, в яких утворюються сполуки з перспективними функціональними властивостями. Дана робота присвячена дослідженню взаємодії в квазібінарній системі Tl_2S-TiS_2 .

Характер фізико-хімічної взаємодії у системі Tl_2S-TiS_2 вперше був досліджений методами ДТА і РФА у роботі [1](рис. 1).

Рис. 1. Діаграма стану системи Tl_2S-TiS_2 [1]

За цими даними система характеризується утворенням трьох проміжних тернарних сполук: Tl_4TiS_4 і

Tl_2TiS_3 , які плавляться конгруентно при температурах 798 і 818 К відповідно; та сполуки $Tl_2Ti_2S_5$, яка утворюється за перитектичною реакцією $Tl_2Ti_2S_5 \leftrightarrow L + Tl_2TiS_3$ при температурі 713 К. Сполука Tl_4TiS_4 (ДТА) зазнає поліморфного перетворення при 703 К [1].

У роботі [2] зроблено висновок, що сполука Tl_2TiS_3 утворюється за перитектичною реакцією $Tl_2TiS_3 \leftrightarrow L + Tl_4TiS_4$ при 733 К, а при температурі нижче 603 К і твердофазно розпадається на Tl_4TiS_4 і $Tl_2Ti_2S_5$.

Наведені протиріччя щодо складу проміжних фаз в системі Tl_2S-TiS_2 та характеру їх плавлення, спонукали нас до проведення повторного дослідження фазових рівноваг у зазначеній системі.

З цією метою в квазіподвійній системі Tl_2S-TiS_2 синтезували сплави у всьому концентраційному інтервалі. Синтез зразків, на відміну від робіт [1, 2], здійснювали сплавленням стехіометричних кількостей елементарних вихідних компонентів у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Використовували елементарні компоненти наступного ступеня чистоти: талій марки ТІ-000, титан йодидної очистки, сірка ос.ч. 16-3. Технологічні умови синтезу (рис. 2) на першій стадії включали повільний нагрів до температури 723 К і витримку при цій температурі протягом 24 годин для підвищення безпечності процесу синтезу і унеможливлення розгерметизації ампул, оскільки при цій температурі тиск парів сірки максимальний. Для забезпечення повноти проходження взаємодії елементарних компонентів максимальна температура

синтезу складала 1173 К (витримка 24 години).

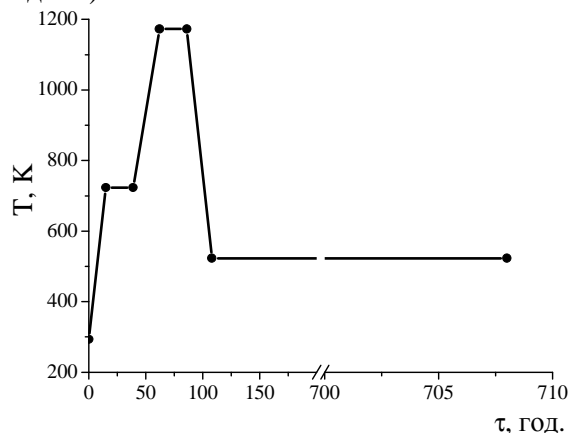


Рис. 2. Режим синтезу сплавів

Для приведення сплавів у рівноважний стан протягом 600 годин проводили гомогенізуючий відпал при експериментально підібраній температурі 523

К. Швидкості нагріву (охолодження) складала 20-30 К/год. Контроль температурних режимів проводили з використанням програмованого пристрою РИФ-101. Температуру реєстрували хромель-алюмелевою термопарою з точністю ± 5 К.

Ідентифікацію одержаних сплавів здійснювали методами ДТА і РФА. Методика ДТА описана в роботі [3]. РФА проводили методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр) [4]. Інтенсивність рефлексів оцінювали за площиною піків і нормували за стобальною шкалою.

За одержаними результатами побудовано діаграму стану квазіподвійної системи $\text{Tl}_2\text{S}-\text{TiS}_2$ (рис. 3).

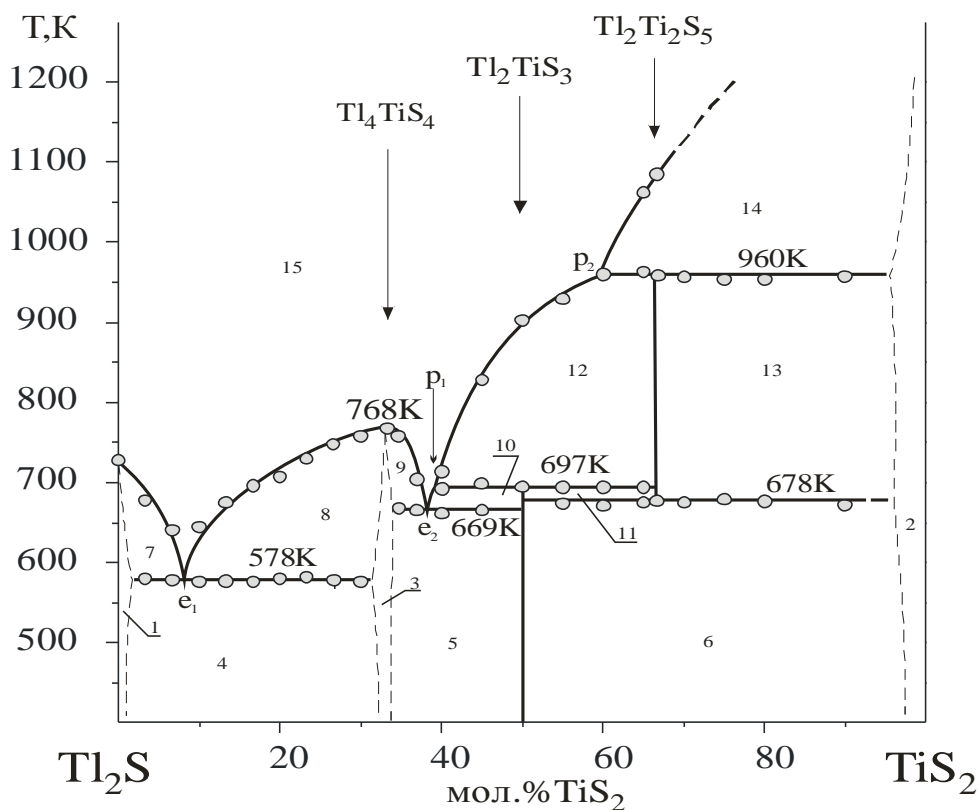
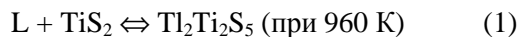


Рис. 3. Діаграма стану системи $\text{Tl}_2\text{S}-\text{TiS}_2$

- | | | |
|---|--|---|
| 1 – тв. р-н на основі Tl_2S ; | 6 – $\text{Tl}_2\text{TiS}_3 + \text{TiS}_2$; | 11 – $\text{Tl}_2\text{Ti}_2\text{S}_5 + \text{Tl}_2\text{TiS}_3$; |
| 2 – тв. р-н на основі TiS_2 ; | 7 – $\text{L} + \text{Tl}_2\text{S}$; | 12 – $\text{L} + \text{Tl}_2\text{Ti}_2\text{S}_5$; |
| 3 – тв. р-н на основі Tl_4TiS_4 ; | 8, 9 – $\text{L} + \text{Tl}_4\text{TiS}_4$; | 13 – $\text{Tl}_2\text{Ti}_2\text{S}_5 + \text{TiS}_2$; |
| 4 – $\text{Tl}_2\text{S} + \text{Tl}_4\text{TiS}_4$; | 10 – $\text{L} + \text{Tl}_2\text{TiS}_3$; | 14 – $\text{L} + \text{TiS}_2$; |
| 5 – $\text{Tl}_4\text{TiS}_4 + \text{Tl}_2\text{TiS}_3$; | | 15 – L |

Як бачимо із рис. 3, система Tl_2S-TiS_2 характеризується наявністю трьох тернарних проміжних сполук: Tl_4TiS_4 , яка плавиться конгруентно при 768 К, а також Tl_2TiS_3 і $Tl_2Ti_2S_5$, які утворюються за наступними перитектичними реакціями:



У системі утворюються граничні тверді розчини на основі вихідних бінарних сульфідів і проміжної тернарної сполуки Tl_4TiS_4 , які при температурах нонваріантних перетворень не перевищують 5 мол.%. Сполуки Tl_2TiS_3 і $Tl_2Ti_2S_5$ володіють незначною областю гомогенності, що узгоджується з даними [1].

Ліквідус системи складається з 5-ти гілок первинних кристалізацій бінарних Tl_2S і TiS_2 , а також проміжних тернарних сполук, які перетинаються в 4-х нонваріантних точках: e_1 – нонваріантний евтектичний процес $L \rightleftharpoons Tl_2S + Tl_4TiS_4$ (8 мол.% TiS_2 , 578 К); e_2 – нонваріантний евтектичний процес $L \rightleftharpoons Tl_4TiS_4 + Tl_2TiS_3$ (38 мол.% TiS_2 , 669 К); p_1 – нонваріантний перитектичний процес $L + Tl_2Ti_2S_5 \rightleftharpoons Tl_2TiS_3$ (39 мол.% TiS_2 , 697 К); p_2 – нонваріантний перитектичний процес $L + TiS_2 \rightleftharpoons Tl_2Ti_2S_5$ (60 мол.% TiS_2 , 960 К). Склад нонваріантних точок визначали

за допомогою побудови трикутників Таммана.

На відміну від даних [1, 2], поліморфне перетворення для сполуки Tl_4TiS_4 не зафіксовано. Встановлено також, що сполука $Tl_2Ti_2S_5$ існує в досить вузькому температурному інтервалі температур (678–960 К) і зазнає твердофазного розкладу $Tl_2Ti_2S_5 \leftrightarrow Tl_2TiS_3 + TiS_2$. Водночас, результати щодо інконгруентного характеру плавлення Tl_2TiS_3 добре узгоджується з даними роботи [2].

Література

1. Барчий И. Е., Лазарев В. Б., Переш Е. Ю. Фазовые равновесия в системах Tl_2S (Se) – TiS_2 (Se_2) //ЖНХ. – 1987. – Т. 32, № 1786–1788.
2. Кохан О.П., Барчий І.Є., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю., Яворська Л.В. Взаємодія в квазітернарній системі $Tl_2S - SnS_2 - TiS_2$: матеріали X Науково-технічної конференції ["Складні оксиди, халькогеніди та галогеніди для функціональної електроніки"], (Ужгород, 26–29 вересня 2000 р.) / Міністерство освіти і науки України, Ужгородський державний університет. – Ужгород, 2000. – 65 с.
3. Берг Л.Г. Введение в термографию.– М.: Наука, 1969.– 395с.
4. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм.– М.: Мир, 1972.– 384с.

INTERACTION IN THE Tl_2S-TiS_2 SYSTEM

Sevryukov D.V., Sabov M.Yu., Barchij I.E., Peresh E.J.

The Tl_2S-TiS_2 system was reexamined by X-ray powder diffraction and differential thermal analysis. The Tl_2S-TiS_2 phase diagram was constructed. It was established that three compounds: Tl_4TiS_4 , Tl_2TiS_3 and $Tl_2Ti_2S_5$ exist in the system. Tl_4TiS_4 melted congruently at 768 K, Tl_2TiS_3 formed by the peritectic reaction: $L + Tl_2Ti_2S_5 \rightleftharpoons Tl_2TiS_3$ at 697 K. $Tl_2Ti_2S_5$ exist in the narrow temperature range, it's formed by the peritectic reaction: $L + TiS_2 \rightleftharpoons Tl_2Ti_2S_5$ at 960 K and decompose in solid state at 678 K.