УДК 544.016.2:(546.683+546.817+546.221)

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМІ Tl_2S-PbS

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

[1]Ужгородський національний університет, хімічний факультет, вул. Підгірна,46, м. Ужгород, 88000
[2]Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, м.Ужгород, 88017

Сполуки $A^{IV}B^{VI}$ – перспективні напівпровідникові матеріали для створення термоелектричних пристроїв, які працюють в інтервалі температур від кімнатної до 800-900 К [1]. Стрімкий розвиток напівпровідникових технологій потребує все новіших та ефективніших матеріалів.

Ефективність термоелектричного матеріалу визначається основними термоелектричними параметрами: коефіцієнтом термо-Е.Р.С. (α), питомою електропровідністю (σ) та теплопровідністю (χ), які поєднуються між собою виразом для розрахунку добротності термоелектричного матеріалу – $Z=\alpha^2\sigma/\chi$. Для досягнення високих значень термоелектричної добротності необхідно створити матеріал, який володіє високою електропровідністю та термо-ЕРС і низькою теплопровідністю. Так як величина електро- і теплопровідності залежить від концентрації носіїв заряду, то на сьогоднішній день важливим напрямком у покращенні термоелектричної добротності матеріалів є пониження їх теплопровідності шляхом використання сполук важких металів [2,3]. Пов'язано це в першу чергу з тим, що на атомах важких металів розсіювання фононів є більш ефективне, наслідком чого є зменшення теплопровідності χ з одночасним збільшенням α(σ).

Останні роки активно проводяться дослідження властивостей бінарних сполук $A^{IV}B^{VI}$ легованих важкими металами Sb, Bi, Tl та їх халькогенідами [3]. У даних системах можливе утворення тернарних сполук, які володіють подібними, а інколи і кращими термоелектричними параметрами [4].

Серед PbB^{VI}-вмісних систем найменш дослідженою є система Tl_2S–PbS. Відомості щодо даної системи є обмеженими та суперечливими. Автори [5] у своїх дослідженнях вказують на існування сполуки Tl_6PbS_4, яка утворюється за перитектичною реакцією $L+PbS\leftrightarrow Tl_6PbS_4$ при температурі 738 К. Між сполуками Tl_6PbS_4 та Tl_2S існує евтектика з координатами 13 мол.% PbS, 723 К. Авторами [6] не підтверджено існування сполуки Tl_6PbS_4 і вказується на існування фази Tl_4PbS_3, яка утворюється за перитектичною реакцією $L+PbS\leftrightarrow Tl_4PbS_3$ при температурі 733 К та зазнає поліморфного перетворення при температурі ~ 693 К. Сполука Tl_4PbS_3 утворює евтектику (~10 мол. % PbS, 689 К) з Tl_2S. А також на основі Tl_2S утворюється ~9 мол.% твердих розчинів при температурі евтектики [6]. Кристалічна структура проміжних тернарних сполук Tl_6PbS_4 та Tl_4PbS_3 невідома.

У зв'язку з цим виникла необхідність уточнення характеру фізико-хімічної взаємодії системи Tl_2S–PbS.

Сполуки Tl_2S та PbS синтезували із елементарних компонентів (Tl-000, Pb–ОВЧ-000 (0.99995), S–ОСЧ 16-3) шляхом сплавляння у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Синтез Tl_2S та PbS проводили в однозонних вертикальних печах. Режим синтезу підбирали на основі Т-х діаграми стану компонентів, які приймали участь в хімічній взаємодії.

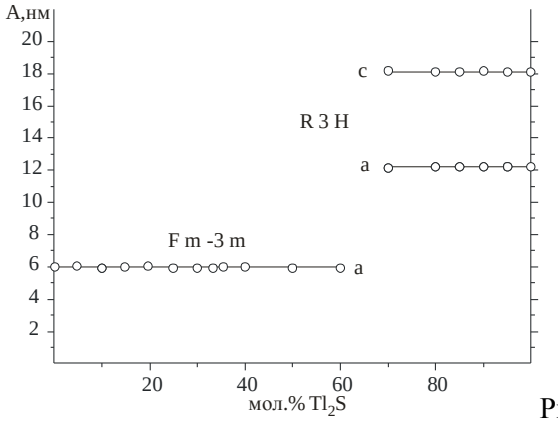
Отримані бінарні халькогеніди були ідентифіковані методами диференційно-термічного (ДТА) та рентгенівського фазового аналізу (РФА) шляхом

співставлення експериментальних та літературних даних.

Для дослідження фазових рівноваг у системі Tl_2S–PbS було синтезовано 17 сплавів. Компоновку вихідних речовин здійснювали з точністю до 2×10^{-3}г на електричних вагах AD200. Необхідні кількості вихідних елементарних компонентів поміщали в кварцові ампули, вакуумували до 0,133 Па та запаювали. Синтез здійснювали у вертикальних печах із швидкістю нагріву 40-60 К/год. Процес синтезу проходив у три етапи: нагрівання до 725 К (витримка 48 годин), нагрівання до максимальної температури синтезу 1200 К (витримка при ній 36 годин) та відпал зразків протягом 168 годин при температурі 640 К.

Дослідження отриманих зразків проводили методами ДТА [7] (комбінована хромель-алюмелева термопара, двох координатний самописець) та РФА [8] (дифрактометр ДРОН-4., CuK_α-випромінювання).

На дифрактограмах зразків системи Tl_2S–PbS знайдено три системи рефлексів, які відповідають кубічній (PbS), тригональній (Tl_2S) та невідомій фазі (імовірніше якою є тернарна сполука Tl_4PbS_3). Так на дифрактограмах зразків, які знаходяться у концентраційному інтервалі 0–60 мол.% Tl_2S чітко видно дві системи рефлексів: кубічної та невідомої, а в інтервалі концентрацій 70–95 мол.% Tl_2S – тригональної та невідомої фази. За допомогою програми UnitCell [9] було розраховано параметри гратки окремих фаз у відповідних концентраційних інтервалах (рис.1.).

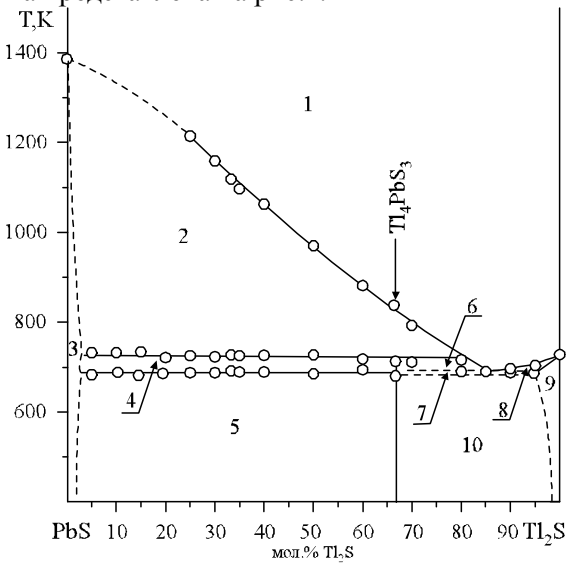


Ри

с. 1. Зміна параметрів кубічної (PbS) та тригональної (Tl_2S) фаз у системі Tl_2S-PbS.

Сталість параметрів гратки вказує на вузькі області утворення граничних твердих розчинів біля вихідних бінарних халькогенідів, а також на відсутність твердих розчинів всередині системи.

За результатами ДТА та РФА побудовано діаграму стану системи Tl_2S–PbS, яка представлена на рис.2.



1–L; 6–L+ втм-Tl_4PbS_3;
2–L+PbS; 7–втм-Tl_4PbS_3+Tl_2S;
3–PbS; 8–L+Tl_2S;
4–PbS+втм-Tl_4PbS_3; 9–Tl_2S;
5–PbS +нтм-Tl_4PbS_3; 10–нтм-Tl_4PbS_3+Tl_2S;

Рис.1. Діаграма стану системи Tl_2S–PbS

У системі Tl_2S–PbS формується одна проміжна тернарна фаза – Tl_4PbS_3. Дана сполука утворюється за перитектичною реакцією L+PbS↔ Tl_4PbS_3 при температурі 725 К та зазнає поліморфного перетворення при температурі ~689 К.

Ліквідус системи складається із трьох гілок первинної кристалізації: бінарного PbS (0-80 мол. % Tl_2S), втм- Tl_4PbS_3 (80-85 мол. % Tl_2S) та бінарного Tl_2S (80-100 мол. % Tl_2S). Гілки первинних кристалізацій перетинаються у двох нонваріантних точках: евтектичній (рівноважний процес L ↔ Tl_2S + втм- Tl_4PbS_3, 685 К) та перитектичній (рівноважний процес L + PbS ↔ втм- Tl_4PbS_3, 725 К).

Внаслідок близьких значень температур поліморфного перетворення та нонваріантної евтектичної горизонталі на термограмах зразків у інтервалі концентрацій

70-80 мол.% Tl_2S спостерігається недостатня кількість ендотермічних ефектів.

Відомостей щодо кристалічної структури отриманої тернарної сполуки у літературі не знайдено. Тому нами здійснено спробу встановити кристалічну структуру даної сполуки. У зв'язку з тим, що сполука Tl_4PbS_3 зазнає поліморфного перетворення необхідно було отримати два зразки – низько- та високотемпературну модифікації. Нами було здійснено синтез двох зразків, які відпалювались при різних температурах: 625 К та 775 К відповідно. Обидва зразки були загартовані у льодяній воді.

Фазовий склад сплавів ідентифікували співставленням експериментальних дифрактограм із розрахованими за літературними даними дифрактограмами Tl_2S та PbS. За допомогою програми PowderCell [10] було проіндексовано та визначено системи рефлексів, які відповідають невідомим фазам та вихідним сполукам.

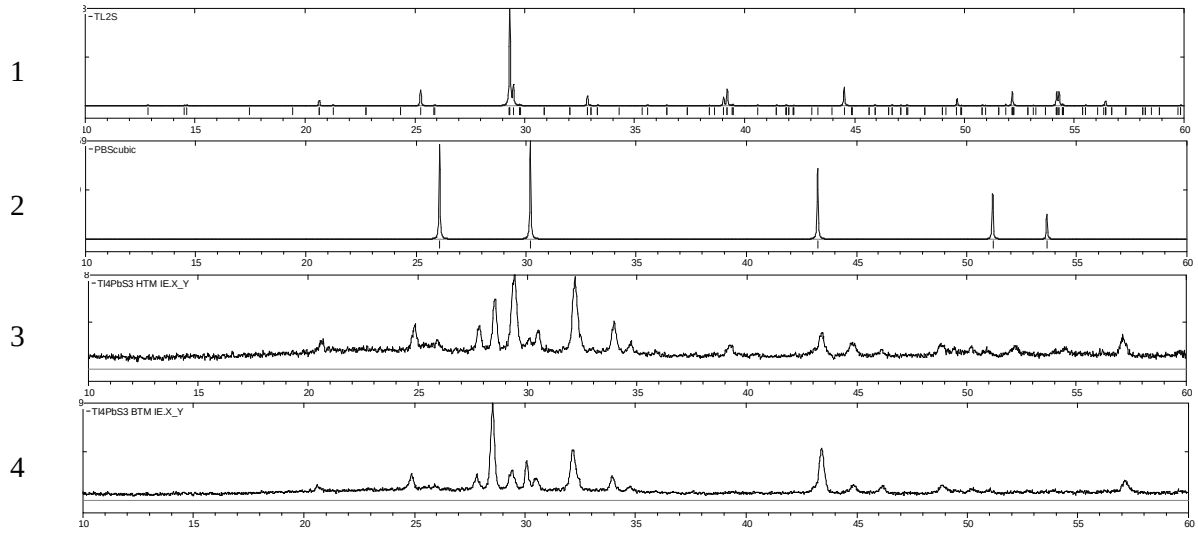


Рис.2. Дифрактограми: розраховані за літературними даними: 1–Tl_2S та 2–PbS; експериментальні: 3–нтм-Tl_4PbS_3 та 4–втм-Tl_4PbS_3

Використовуючи програму DICVOL 04 [11] було розраховано параметри кристалічної гратки та встановлено можливі сингонії досліджуваних фаз. Результати розрахунків представлені у табл.1.

Таблиця 1. Параметри кристалічної гратки нтм-Tl_4PbS_3 та втм-Tl_4PbS_3

Фаза	Сингонія	Параметри гратки			
		a, Å	b, Å	c, Å	V, Å^3
нтм-Tl_4PbS_3	Тетрагональна	8.346	8.346	12.526	872.37
втм-Tl_4PbS_3	Ромбічна	8.916	8.795	8.211	643.90

Враховуючи аналогію у кристалічній структурі між іншими сполуками типу $Tl_4SnS_3(Se_3, Te_3)$ та $Tl_4PbSe_3(Te_3)$ і вигляд експериментальної дифрактограми зразка нтм-Tl_4PbS_3, то з високою імовірністю можна стверджувати про те, що дана сполука кристалізується у об'ємноцентрованій гратці.

Як правило (але не завжди), високотемпературна модифікація володіє вищою сингонією, ніж низькотемпературна [11]. У даному випадку це правило не справджується. Імовірним поясненням цьому можу слугувати те, що при переході від низькотемпературної (тетрагональна сингонія) до високотемпературної модифікації (ромбічна сингонія) структура Tl_4PbS_3 зазнає деформаційного (дистерсійного) перетворення (рис.3).

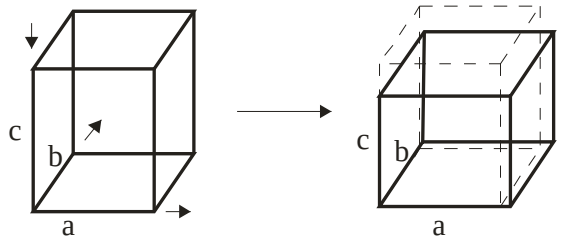


Рис. 3. Схема деформаційного переходу від тетрагональної до ромбічної сингонії

Дане перетворення передбачає перехід однієї структури в іншу за рахунок деформації вихідної структури у певному напрямку [11]

Також, можливо, внаслідок певних енергетичних або розмірних факторів (великий енергетичний бар'єр переходу між модифікаціями, розміри атомів або координаційних поліедрів та ін.) тетрагональна сингонія не має змоги повністю деформуватися у більш симетричну кубічну сингонію. На користь даного твердження може бути використаний той факт, що невелика різниця між параметрами елементарної ромбічної комірки втм-Tl_4PbS_3 дає можливість розглядати її як деформовану кубічну.

Більш детальне вивчення кристалічної структури втм-Tl_4PbS_3 ускладнюється незначним температурним інтервалом (~36 К) існування самої високотемпературної модифікації.

Література

1. Д. И. Блецкан. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе // Ужгород: ВАТ "Видавництво "Закарпаття"-Т.1.-2004.-С.292.
2. Katherine R. Stevens. // Nanoscape.- 2010.-V.7.- Issue 1.-P.52-58.
3. Terry M.Tritt and M.A. Subramanian. // MRS BULLETIN.-2006.-Vol. 31.- p. 188-164.
4. 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.
5. Латыпов З.М., Фаизуллина З.М., Щипачова В.Е. // Журн. неорган. материалы.-1979.-Т. 15.- №5.-с. 702-703.
6. Али Аларик Готук, М.Б. Бабанлы, А.А. Кулиев. // Журн. неорган. материалы. – 1979. - Т. 15, №8. - С. 851-853.
7. Hatakeyama T., Liu Zhenhai.-Handbook of thermal analysis.- Wiley.– 1998.–471 p.
8. David W., et al. Structure determination from powder diffraction data // OUP.-2006.-358 p
9. Holland T.J.B., S.A.T. Redfern. // Mineralogical Magazine. –1997. – V.61. – P.65-77.
10. Печарский В.К.,Завалий П.Ю., Аксельруд Л.Г. и др. // Вестник Львовского ун-та. Сер. хим.– 1984.– Вып.25.– 9 с..
11. Кузьмичева Г.М.Основные кристаллохимические категории. Учебное пособие.-Москва.-2001 г.-40 с.

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN Tl_2S-PbS SYSTEM

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

The physico-chemical interaction in Tl_2S-PbS system was investigated by DTA and XRD methods. The system Tl_2S-PbS is quasibinary. It is characterized by the eutectic type of interaction. Existing of Tl_4PbS_3 compound are confirmed. Tl_4PbS_3 compound is formed by peritectic reaction and has a polymorph change. The low temperature modification relate to the tetragonal system and the high temperature modification relate to the orthorhombic system.