

УДК 544.016.2:(546.683+546.24+546.81)

## ХАРАКТЕР ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ $Tl_2Te-SnTe$

Малаховська-Росоха Т.О.

*ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ фізики і хімії твердого тіла,  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46*

Потреба у нових матеріалах для напівпровідникової техніки є стимулюючим фактором пошуку і дослідження властивостей нових речовин, які б володіли покращеними параметрами у порівнянні з відомими. Важливим аспектом у цій проблемі є одержання речовин із контрольованим набором таких властивостей. Тому, актуальним є вивчення складних фізико-хімічних систем, компонентами яких виступають перспективні для практичного використання речовини, розробка технології одержання їх монокристалів, дослідження кристалічної структури та властивостей.

Однією з актуальних проблем сьогодення є впровадження енергозберігаючих технологій та альтернативних джерел енергії. У цій галузі знаходять використання і пристрої на основі термоелектричних явищ, які мають переваги: взаємоперетворення теплової і електричної енергії у конструкційно простих та надійних пристроях; можливість мініатюризації пристроїв.

Водночас у зв'язку із низьким ККД широкого застосування вони не знайшли і застосовуються лише у випадках відсутності інших джерел енергії. Тому в останнє десятиріччя активізувався пошук нових матеріалів для термоелектричних пристроїв з кращими від класичних параметрами. Серед них особливе місце займають складні халькогеніди на основі Талію і елементів головної та побічної підгруп IV групи, на перспективність використання яких в якості ефективних термоелектричних матеріалів показали попередні дослідження.

Перспективним методом покращення ефективності термоелектричних елементів є

використання у якості робочих матеріалів не індивідуальних сполук, а різних за складом композиційних матеріалів на їх основі (евтектичні сплави, тверді розчини). Утворення твердих розчинів, до складу яких входять атоми важких металів, супроводжується зниженням теплопровідності, яке пов'язане із додатковим розсіюванням фононів.

З огляду на це певний науковий інтерес представляє дослідження подвійної системи  $Tl_2Te-SnTe$ , зокрема, встановлення меж існування твердих розчинів, які можуть утворюватись в зазначеній системі.

Оскільки в літературних джерелах наводилися різні дані про характер фізико-хімічної взаємодії у системі  $Tl_2Te-SnTe$ , було поставлено завдання щодо його уточнення.

При дослідженні фазових рівноваг у системі  $Tl_2Te-SnTe$  [1] встановлено, що дана система, є частково квазібінарною і характеризується утворенням однієї проміжної сполуки з конгруентним характером плавлення –  $Tl_4SnTe_3$  (828 К). Тобто тернарна сполука ділить систему на дві підсистеми  $Tl_2Te-Tl_4SnTe_3$  та  $Tl_4SnTe_3-SnTe$ , із яких  $Tl_2Te-Tl_4SnTe_3$  не є квазібінарною. В той же час, інше джерело вказує на повну квазібінарність системи  $Tl_2Te-SnTe$ , евтектичний тип взаємодії та утворення тернарної сполуки  $Tl_4SnTe_3$  з конгруентним характером плавлення [2].

Синтез сплавів системи здійснювали прямим однотемпературним методом із попередньо синтезованих бінарних телуридів ( $Tl_2Te$  та  $SnTe$ ) [3]. Компоновку вихідних речовин здійснювали з точністю до  $1 \times 10^{-3}$  г на аналітичних терезах AD-200. Необхідні кількості вихідних бінарних компонентів

поміщали у кварцові ампули, вакуумували до 0.13 Па і запаювали. Режим синтезу підбирали на основі Т-х діаграми [1]. Нагрів проводили зі швидкістю 40-60 К/год до максимальної температури синтезу, яка перевищувала на 50 К температуру плавлення найбільш тугоплавкого компонента (1135 К) і витримували протягом 24 годин, всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися у розплавленому стані, що забезпечувало повноту проходження хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз. Охолодження здійснювали із швидкістю 20-30 К/год. Для приведення сплавів у рівноважний стан при температурі 573 К протягом 336 годин проводили гомогенізуючий відпал. Температуру гомогенізуючого відпалу підбирали на основі попередніх експериментальних даних.

Ідентифікацію бінарних, тернарної фази а також сплавів системи  $Tl_2Te-SnTe$  здійснювали методами диференційного термічного (хромель-алюмелеві термомпари) та рентгенофазового (ДРОН-4,  $Cu\ K\alpha$  - випромінювання) аналізів.

На дифрактограмах зразків підсистеми  $Tl_2Te-Tl_4SnTe_3$  спостерігалось закономірне зміщення основних рефлексів. Розраховані за допомогою програми UnitCell [4] параметри

гратки змінювалися у відповідності до закону Вегарда (рис. 1), що є характерним для утворення твердих розчинів. Наявність на термограмах досліджених сплавів одного ендотермічного ефекту засвідчувало утворення неперервного ряду  $\alpha$ -твердих розчинів між  $Tl_2Te$  та  $Tl_4SnTe_3$ , що зумовлено ізотипністю їх кристалічних структур (табл.1.).

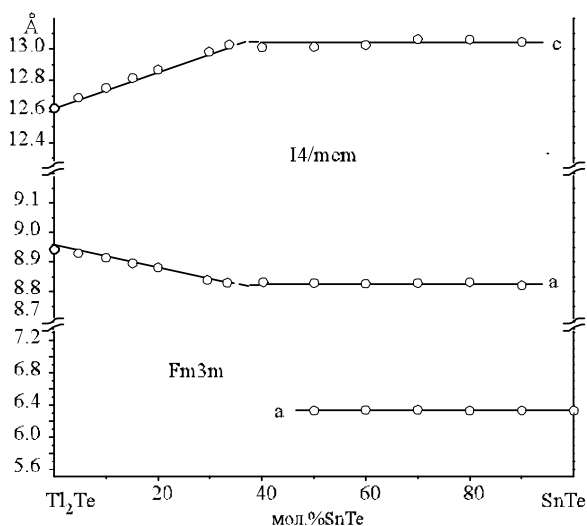


Рис.1. Параметри гратки тетрагональної ( $\alpha$ ) та кубічної ( $\beta$ ) фази системи  $Tl_2Te-SnTe$

Таблиця 1. Кристалохімічні параметри сполук  $Tl_2Te$ ,  $Tl_4SnTe_3$ ,  $SnTe$

Сполука	Сингонія	Пр.група	Розраховані			Літературні [5-7]		
			a	b	c	a	b	c
$Tl_2Te$	Тетрагон.	I4/mcm	8.931	8.931	12.652	8.929	8.929	12.620
$Tl_4SnTe_3$	Тетрагон.	I4/mcm	8.822	8.822	13.019	8.819	8.819	13.013
$SnTe$	Кубічна	Fm3m	6.467	6.467	6.467	6.461	6.461	6.461

Дифрактограми сплавів підсистеми  $Tl_4SnTe_3-SnTe$  характеризувалися наявністю двох систем рефлексів, які належать  $Tl_4SnTe_3$  та  $SnTe$ , а значення параметрів гратки, розраховані на основі дифрактограм, практично не змінювалися у всьому концентраційному інтервалі (рис. 1). Два ендотермічних ефекти на термограмах зразків часткової системи  $Tl_4SnTe_3-SnTe$

вказували на складніший характер фізико-хімічної взаємодії.

За даними ДТА побудовано Т-х діаграму стану системи  $Tl_2Te-SnTe$ , яка наведена на (рис. 2). Взаємодія вихідних бінарних компонентів призводить до утворення однієї тернарної сполуки  $Tl_4SnTe_3$ , що плавиться конгруентно при 817 К. Система характеризується утворенням граничних твердих розчинів  $\alpha$  – на основі

тетрагональної фази  $Tl_4SnTe_3$  та  $\beta$  – на основі кубічної фази SnTe

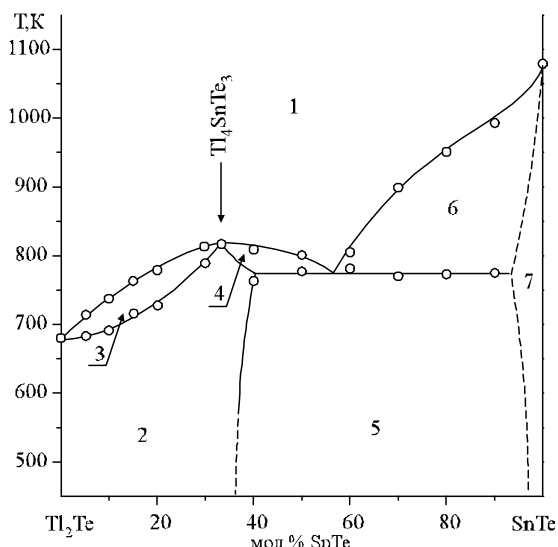


Рис.2. Діаграма стану системи  $Tl_2Te-SnTe$   
 1 – L; 4 – L +  $\alpha$ ; 5 –  $\alpha$  +  $\beta$ ; 7 –  $\beta$   
 2 –  $\alpha$ ; 3 – L +  $\alpha$ ; 6 – L +  $\beta$ ;

Гілки первинної кристалізації сплавів на основі  $\alpha$ - і  $\beta$ - кристалів перетинаються в нонваріантній точці з координатами 57 мол. % SnTe, 773 K, якій відповідає рівноважний евтектичний процес  $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ .

Результати РФА зразків, відпалених при 573 K, показали, що граничні тверді розчини на основі  $\alpha$ - та  $\beta$ -фази не перевищують 35 і 10 мол. % відповідно.

Таким чином, уточнено характер фізико-хімічної взаємодії у системі  $Tl_2Te-SnTe$ , побудовано T-x фазова діаграму стану. Встановлено, що система  $Tl_2Te-SnTe$  є

повністю квазібінарною. Підтверджено дані робіт [1, 2] про утворення в системі  $Tl_2Te-SnTe$  однієї тернарної сполуки  $Tl_4SnTe_3$ , що плавиться конгруентно при 817 K. Утворення широкої області твердих розчинів на основі  $Tl_4SnTe_3$  підтверджено зміною параметрів кристалічної ґратки, згідно закону Вегарда.

### Література

1. Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системе  $Tl-Sn-Te$  // Журнал неорганич. матер. – 1979. – Т. 15, №8. – С. 1356-1361.
2. Gawel W., Zaleska E., Maskiewicz E. Phase diagram for the  $Tl_2Te-SnTe$  system // Journal of thermal analysis.-1990.-Vol.-36.-P.2323-2327.
3. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. - М.: Наука. –1975. –220 с.
4. Holland T.J.B. and Redfern S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. // Mineralogical Magazine. –1997. V. 61. –P.65-77.
5. Bradtmoeller S., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von  $SnTl_4Te_3$  und  $PbTl_4Te_3$  // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. –1993. – S. 1155-1160.
6. Ман Л.И. Кристаллическая структура теллурида таллия(I) / Л.И. Ман, Р.М. Имамов, З.Г. Пинскер // Кристаллография. – 1971. – Т.16, №1. – С. 122-126.
7. Charge distribution and atomic thermal vibration in lead chalcogenide crystals. / Y. Noda, S. Ohba, S. Sato, Y. Saito // Acta Crystallographica. – 1983. – V.312 – P. 317.

## PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE $Tl_2Te-SnTe$ SYSTEM

Malakhovska-Rosokha T.A.

The  $Tl_2Te-SnTe$  system was reexamined by X-ray powder diffraction and differential thermal analysis.  $Tl_4SnTe_3$  melted congruently were confirmed. The eutectic interaction in the  $Tl_4SnTe_3-SnTe$  subsystem was established. Comparison and analysis of the experimental and literature data's have shown the necessity of the  $Tl_2Te-Tl_4SnTe_3$  subsystem reexamination.