

УДК 546.683+546.817+546.221+546.23+546.24+544.015.3

¹Філеп М.Й., к.х.н., н.с.; ²Сабов М.Ю., к.х.н., доц.; ¹Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.;
³Соломон А.М., к.ф.-м.н., с.н.с.

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМАХ Tl_4PbS_3 – Tl_4PbSe_3 ТА Tl_4PbS_3 – Tl_4PbTe_3

¹НДІ Фізики і хімії твердого тіла, ²Кафедра неорганічної хімії,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46;

³Інститут електронної фізики НАН України,

88017, м. Ужгород, вул. Університетська 21;

e-mail: mfilep23@mail.ru

Щорічний ріст світового споживання енергії обумовлює значний інтерес до пошук нових альтернативних джерел енергії. Особливе місце посідають термоелектричні елементи (ТЕ), що знаходять використання завдяки їх надійності, простоті експлуатації та безшумність [1, 2]. Однак широке практичне використання ТЕ в побуті обмежується їх низькою ефективністю. Тому, одним із напрямків неорганічного матеріалознавства є цілеспрямований пошук нових та покращення функціональних параметрів відомих термоелектричних матеріалів. Значна увага при вивченні багатокомпонентних систем приділяється встановленню меж твердих розчинів, для отримання матеріалів з передбачуваними характеристиками.

Експериментальна частина

Вихідні бінарні халькогеніди Талію (I) та Плюмбуму (II) одержували з елементарних компонентів (чистота не менше 99.99 мас.%) у вакуумованих кварцових ампулах згідно методик [3-5].

Тернарні фази Tl_4PbS_3 , Tl_4PbSe_3 та Tl_4PbTe_3 одержували сплавленням відповідних бінарних халькогенідів $Tl_2S(Se,Te)$ і $PbS(Se,Te)$ у вакуумованих кварцових ампулах прямим одноступінчастим методом. Максимальна температура синтезу становила 910 К (витримка 24 год.), температура відпау зразків – 570 К (витримка 168 год.).

Синтез сплавів систем Tl_4PbS_3 – Tl_4PbSe_3 та Tl_4PbS_3 – Tl_4PbTe_3 здійснювали із попередньо синтезованих тернарних сполук прямим одноступінчастим методом. Максимальна температура синтезу становила 860 К (Tl_4PbS_3 – Tl_4PbSe_3) та 950 К (Tl_4PbS_3 – Tl_4PbTe_3) з витримкою зразків при даній температурі протягом 24 год. Гомогенізуючий відпал сплавів проводився протягом 168 год. при температурі 570 К.

Ідентифікацію бінарних і тернарних халькогенідів $Tl_4PbS_3(Se_3,Te_3)$ (табл. 1) та дослідження сплавів на їх основі проводили методами диференційного термічного (ДТА, комбінована хромель-алюмелева термопара, нагрів здійснювали за допомогою програмованого нагрівача РИФ-101) та рентгенівського фазового аналізу (РФА, дифрактометр ДРОН-4.07, CuK_{α} -випромінювання, Ni-фільтр).

Результати та їх обговорення

Сполуки Tl_4PbSe_3 та Tl_4PbTe_3 плавляться конгруентно при температурах 803 [6] та 880 К [7] відповідно. Фаза Tl_4PbS_3 утворюється за перитектичною реакцією $L+PbS \leftrightarrow \text{втм-}Tl_4PbS_3$ при температурі 725 К [8]. Тернарні фази кристалізуються у тетрагональній сингонії (табл. 1).

Близькість параметрів кристалічної ґратки фаз $Tl_4PbS_3(Se_3,Te_3)$ (табл. 1) та високі значення термоелектричної добротності фаз $Tl_4PbSe_3(Se_3)$ [6, 9] обумовлюють доцільність дослідження фазових рівноваг на основі даних сполук з метою пошуку та встановлення меж граничних твердих розчинів.

Таблиця 1. Розраховані та експериментальні кристалографічні параметри сполук $Tl_2S(Se,Te)$, $PbS(Se,Te)$ та $Tl_4PbS_3(Se_3,Te_3)$

Фаза	ПГ	Z	Параметри ґратки		
			a, Å	c, Å	
Tl_2S	R3H	27	12.200	18.170	[10]
			12.147	18.162	експ.
Tl_2Se	P4/ncc	10	8.520	12.680	[11]
			8.555	12.580	експ.
Tl_2Te	I4/mcm	4	8.931	12.609	[12]
			8.926	12.569	експ.
PbS	Fm-3m	4	5.931	—	[13]
			5.911	—	експ.
$PbSe$	Fm-3m	4	6.124	—	[13]
			6.123	—	експ.
$PbTe$	Fm-3m	4	6.461	—	[13]
			6.458	—	експ.
Tl_4PbS_3	—	—	8.346	12.526	[5]
			8.339	12.532	експ.
Tl_4PbSe_3	P4/ncc	4	8.534	12.687	[14]
			8.511	12.640	експ.
Tl_4PbTe_3	I4/mcm	4	8.841	13.056	[9]
			8.831	12.969	експ.

Примітка. Просторова група Tl_4PbS_3 не встановлена.

Перерізи Tl_4PbS_3 – Tl_4PbSe_3 та Tl_4PbS_3 – Tl_4PbTe_3 , що реалізуються у потрійних взаємних системах $Tl_2S+PbSe \leftrightarrow Tl_2Se+PbS$, $Tl_2S+PbTe \leftrightarrow Tl_2Te+PbS$ відповідно [15], є частково квазібінарними у температурному інтервалі існування фази Tl_4PbS_3 .

Для дослідження фізико-хімічної взаємодії на перерізах Tl_4PbS_3 – Tl_4PbSe_3 та Tl_4PbS_3 – Tl_4PbTe_3 синтезовано по 11 зразків через кожні 10 мол. %.

Системи Tl_4PbS_3 – Tl_4PbSe_3 (I) та Tl_4PbS_3 – Tl_4PbTe_3 (II) є політермічними перерізами потрійних взаємних систем $Tl_2S+PbSe \leftrightarrow Tl_2Se+PbS$ та $Tl_2S+PbTe \leftrightarrow Tl_2Te+PbS$ і перетинають поля первинної кристалізації сполук з конгруентним характером плавлення PbS , Tl_4PbSe_3 та Tl_4PbTe_3 . Гілки первинних виділень кристалів, що утворюють ліквідус системи, перетинаються у перевальній точці з координатами: 74 мол. % Tl_4PbSe_3 , 711 К (I) (рис. 1) та 50 мол. % Tl_4PbS_3 , 689 К (II) (рис. 2).

В обох системах, перитектичний нонваріантний процес $L+PbS \leftrightarrow \text{вТМ-}Tl_4PbS_3$, який починається в системі Tl_2S – PbS ,

переходить у моноваріантний перитектичний процес всередині потрійних взаємних систем і характеризується рівноважним стехіометричним співвідношенням розплаву L та кристалів PbS .

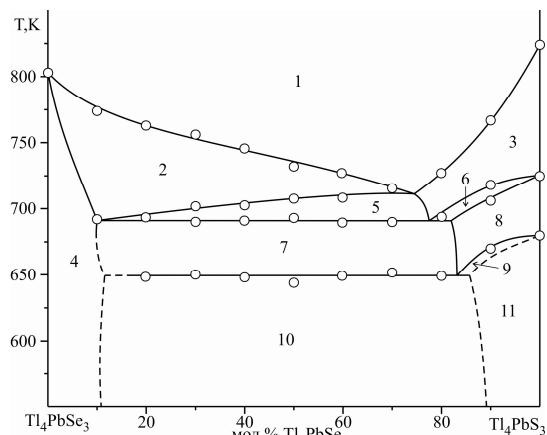


Рис. 1. Діаграма стану системи Tl_4PbS_3 – Tl_4PbSe_3 . 1–L, 2–L+ Tl_4PbSe_3 , 3–L+ PbS , 4– $[Tl_4PbSe_3]$, 5–L+ Tl_4PbSe_3 + PbS , 6–L+ PbS +вТМ- Tl_4PbS_3 , 7– Tl_4PbSe_3 +вТМ- Tl_4PbS_3 , 8–[вТМ- Tl_4PbS_3], 9–вТМ- Tl_4PbS_3 +нТМ- Tl_4PbS_3 , 10– Tl_4PbSe_3 +нТМ- Tl_4PbS_3 , 11–[нТМ- Tl_4PbS_3]

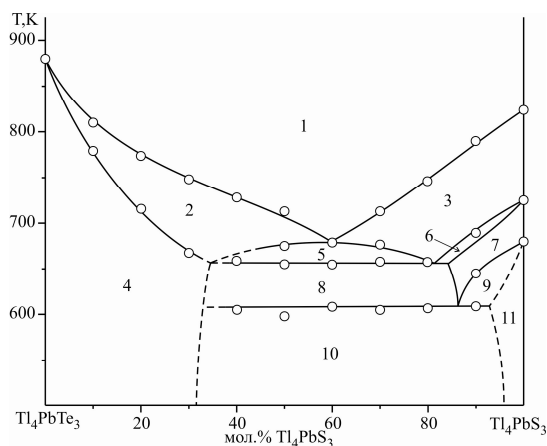


Рис. 2. Діаграма стану системи Tl_4PbS_3 – Tl_4PbTe_3 . 1–L, 2–L+ Tl_4PbTe_3 , 3–L+ PbS , 4– $[Tl_4PbTe_3]$, 5–L+ PbS + Tl_4PbTe_3 , 6–L+ PbS +вТМ- Tl_4PbS_3 , 7–[вТМ- Tl_4PbS_3], 8– Tl_4PbTe_3 +вТМ- Tl_4PbS_3 , 9–вТМ- Tl_4PbS_3 +нТМ- Tl_4PbS_3 , 10– Tl_4PbTe_3 +нТМ- Tl_4PbS_3 , 11– $[Tl_4PbTe_3$ +вТМ- $Tl_4PbS_3]$

Даний перитектичний процес проходить із пониженням температури у сплавах концентраційного відрізка 77–100 мол. % Tl_4PbS_3 від 725 до 694 К (I) та 84–100 моль. % Tl_4PbS_3 від 725 до 655 К (II) та за сталої температури 694 К, 74–10 моль. % Tl_4PbS_3 (I) та 655 К, 84–10 моль. % Tl_4PbS_3 (II).

Межі граничних твердих розчинів на основі нтм- Tl_4PbS_3 у (I) та (II) становлять менше 10 мол.%, Tl_4PbSe_3 не менше 10 мол.%, а Tl_4PbTe_3 не менше 30 мол.%.

Висновки

Методами ДТА та РФА досліджено фізико-хімічну взаємодію у системах Tl_4PbS_3 – Tl_4PbSe_3 та Tl_4PbS_3 – Tl_4PbTe_3 . Встановлено, що політермічні перерізи Tl_4PbS_3 – Tl_4PbSe_3 (Te_3) є квазібінарними у температурному інтервалі існування фази Tl_4PbS_3 . Встановлено межі граничних твердих розчинів та координати перевальних точок у досліджуваних системах.

Список використаних джерел

1. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Криницький О.С. Досягнення і проблеми термоелектрики 1. Історичні аспекти (Огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012, 13(2), 297–318.
2. Tritt T.M., Subramanian M.A., Guest Editors Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View. *MRS Bulletin*. 2006, 31, 188–198.
3. Самсонов Г.В. Дроздова С.В. Сульфиди. М.: *Металлургия*, 1972. С. 304.
4. Оболончик В.А. Селениди. М.: *Металлургия*, 1972. С. 296.
5. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Теллур и теллуриды. М.: *Наука*, 1966. С. 280.
6. Malakhovska-Rosokha T.O., Sabov M.Yu., Barchii I.E., Peresh E.Yu. Phase equilibria in the Tl_2Se – $PbSe$ system and growth and properties of Tl_4PbSe_3 single crystals. *Inorg. Mater.* 2011, 47(7), 700–702.

7. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. Деякі особливості фізико-хімічної взаємодії у системі Tl_2Te – $PbTe$. *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2008, 19, 8–10.
8. Філеп М.Й., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Соломон А.М. Фізико-хімічна взаємодія у системі Tl_2S – PbS . *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2011, 2(26), 9–12.
9. Kosuga A., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of Tl - X - Te ($X=Pb, Sn, Ge$) systems. *J. Appl. Phys.*, 2006, 886, 063705 1–4.
10. Ман Л.И. Определение структуры Tl_2S методом дифракции электронов. *Кристаллография*. 1970, 15(3), 471–476.
11. Стасова М.М., Вайнштейн Б.К., Электронографическое определение структуры Tl_2Se . *Кристаллография*. 1950, 3(2), 141–147.
12. Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric Properties of the Thallium-Tellurium Binary Compounds. *Mater. Transactions*. 2009, 50(7), 1582–1585.
13. Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение. Санкт-Петербург: *Технолит*, 2008. С. 240.
14. Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Peresh E.Yu., Pavlyuk V., Marciniak B. Crystal structure of the Tl_4PbSe_3 ternary compound. *Chem. Met. Alloys*. 2009, 2, 15–17.
15. Філеп М.Й., Барчій І.Є., Сабов М.Ю. Взаємодія компонентів у тернарних взаємних системах $Tl_2S+PbSe \leftrightarrow Tl_2Se+PbS$ та $Tl_2S+PbTe \leftrightarrow Tl_2Te+PbS$. *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2012, 1(27), 22–24.

Стаття надійшла до редакції: 16.09.2016.

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE Tl_4PbS_3 – Tl_4PbSe_3 AND Tl_4PbS_3 – Tl_4PbTe_3 SYSTEMS

Filep M.J., Sabov M.Yu., Malakhovska T.O., Solomon A.M.

Using the DTA and XRD methods the physico-chemical interaction in the Tl_4PbS_3 – Tl_4PbSe_3 (I) and Tl_4PbS_3 – Tl_4PbTe_3 (II) systems were investigated. Established that polythermal sections Tl_4PbS_3 – Tl_4PbSe_3 (Tl_4PbTe_3) intersect the fields of the primary crystallization of congruently melting compounds PbS , Tl_4PbSe_3 and Tl_4PbTe_3 . The lines of primary crystallization of the crystals intersects in the points with coordinates 74 mol.% Tl_4PbSe_3 , 711 K (I) and 50 mol.% Tl_4PbS_3 , 689 K (II). The limits of boundary solid solutions based on l_{tm} - Tl_4PbS_3 in (I) and (II) are less than 10 mol.%, Tl_4PbSe_3 at least 10 mol.%, and Tl_4PbTe_3 at least 30 mol.%.