

УДК 546.683+546.812+546.221+546.23

Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с.; Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.; Погодін А.І., к.х.н., с.н.с.;
Сабов М.Ю., к.х.н., доц.

ВСТАНОВЛЕННЯ КВАЗІБІНАРНИХ ПЕРЕРІЗІВ У ПОТРІЙНІЙ ВЗАЄМНІЙ СИСТЕМІ $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», хімічний факультет,
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000, e-mail: mfilep23@gmail.com

Бінарний телурид $SnTe$ відноситься до класичних легуючих домішок для термоелектричних матеріалів [1], а селенід $SnSe$ – характеризується одним із найвищих показників термоелектричної добротності [2]. Тернарні сполуки типу Tl_4SnX_3 ($X - Se, Te$) володіють низькою фононою теплопровідністю та високими значеннями термоелектричної добротності ZT [3, 4]. Це обумовлює можливість їх використання у якості термоелектричних елементів. Для розширення області використання перспективних матеріалів проводяться чисельні дослідження фізико-хімічної взаємодії систем за участю фаз SnX та Tl_4SnX_3 ($X - Se, Te$) [5-7].

Метою даної роботи є встановлення квазібінарних перерізів потрійної взаємної системи $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$.

Тернарні фази Tl_4SnSe_3 та Tl_4SnTe_3 , формуються на перерізах $Tl_2Se-SnSe$ [4] та $Tl_2Te-SnTe$ [8, 9], які у свою чергу, одночасно реалізуються у четвертій системі $Tl-Sn-Se-Te$ [10]. Взаємодія сполук Tl_4SnSe_3 та Tl_4SnTe_3 здійснюється у межах потрійної взаємної системи $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$, що обмежується перерізами Tl_2Se-Tl_2Te , $SnSe-SnTe$, $Tl_2Se-SnSe$ та $Tl_2Te-SnTe$ (рис. 1).

Фізико-хімічні параметри сполук, що існують у системі $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$ представлені у табл. 1.

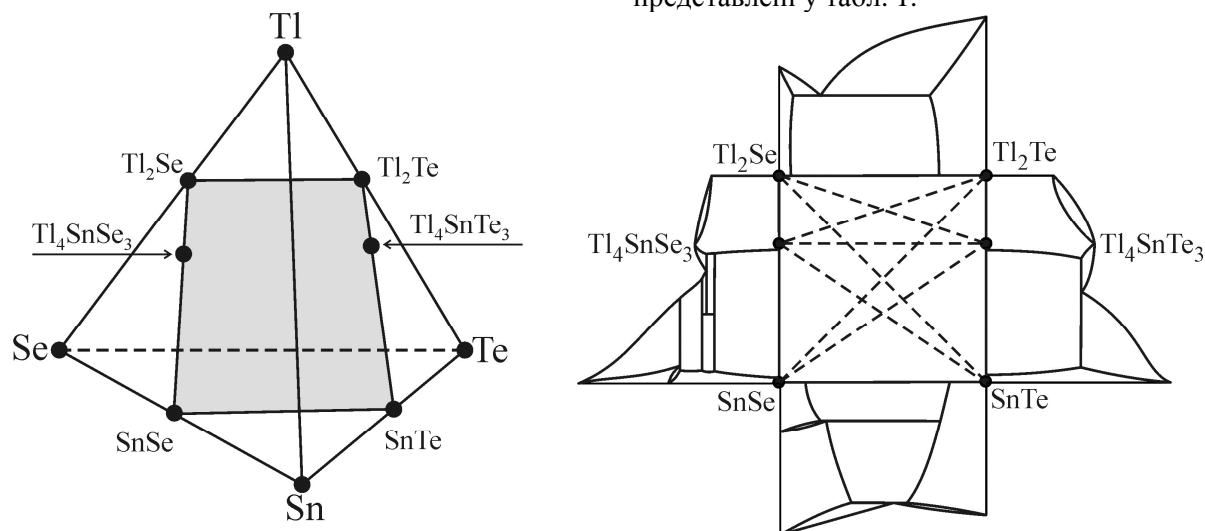


Рис. 1. Реалізація системи $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$ в межах четверної системи $Tl-Sn-Se-Te$

Системи Tl_2Se-Tl_2Te [11] та $SnSe-SnTe$ [12] відносяться до евтектичного типу без утворення проміжних сполук. Переріз $Tl_2Se-SnSe$ характеризується наявністю двох тернарних сполук: Tl_4SnSe_3 та $Tl_2Sn_2Se_3$. Сполука $Tl_2Sn_2Se_3$ існує у вузькому температурному інтервалі (640-683 К). Фази

Tl_2Se та Tl_4SnSe_3 характеризуються необмеженою взаємною розчинністю у рідкій та твердій фазах [4]. Кристалічна структура $Tl_2Sn_2Se_3$ не відома. Переріз $Tl_2Te-SnTe$ характеризується наявністю однієї тернарної сполуки Tl_4SnTe_3 , з широкою областю гомогенності [8, 9]. У роботі [13] вказується

на евтектичний тип взаємодії на перерізі $Tl_2Se-SnTe$ та утворення фази $Tl_2SnSeTe$ за перитектичною реакцією $L+SnTe \leftrightarrow Tl_2SnSeTe$

при 723 К, кристалічна структура якої невідома.

Таблиця 1. Фізико-хімічні параметри сполук системи $Tl_2Se + SnTe \leftrightarrow Tl_2Te + SnSe$

Сполуки	$T_{пл}, K$	Література	ПГ	Параметри решітки					Література
				$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	Z	
Tl_2Se	663	14	P4/ncc	8.52	–	12.68	–	10	15
Tl_2Te	716	14	C2/c	15.662	8.987	31.196	100.761	44	16
нТМ-SnSe	807*	17	Pbnm	4.445	11.501	4.153	–	4	17
вТМ-SnSe	1147	17	Cmcm	4.310	11.705	4.318	–	4	17
SnTe	1082	17	Fm3m	6.326	–	–	–	4	17
Tl_4SnSe_3	706	4	P4/ncc	8.522	–	12.722	–	4	18
Tl_4SnTe_3	817	8, 9	I4/mcm	8.819	–	13.013	–	4	19

Примітка: * – температура фазового переходу.

Експериментальна частина

Бінарні селеніди та телуриди Tl_2Se , Tl_2Te , SnSe, SnTe одержували сплавленням простих речовин (чистота не менше 99.99 мас.%). Синтез тернарних фаз Tl_4SnSe_3 та Tl_4SnTe_3 проводили сплавленням попередньо одержаних бінарних селенідів та телуридів у молярному співвідношенні $Tl_2X : SnX = 2:1$, а сплаву складу $Tl_2SnSeTe$ у молярному співвідношенні $Tl_2X : SnX' = 1:1$

Всі синтези проводили у вакуумованих до 10^{-3} Па кварцових ампулах прямим одно-температурним методом. Максимальна температура синтезу бінарних, тернарних та тетрарних сполук була на 50 К вищою їх температур плавлення, а для сплавів всередині системи $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe - 950$ К. Витримка зразків при цих температурах становила 24 год. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 473 К протягом 72 год для бінарних фаз та 168 год у випадку тернарних халькогенідів та сплавів. Всі сплави загартовувались на повітрі.

Ідентифікацію вихідних бінарних і тернарної фаз та дослідження сплавів на їх основі проводили методами диференційного термічного (ДТА, швидкість нагріву $8 \text{ K} \cdot \text{хв}^{-1}$ хромель-алюмелева термопара, з точність реєстрації температури ± 5 К), рентгенівського фазового (РФА, ДРОН-4.07, CuK_{α} -випромінювання, Ni-фільтр, крок $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, експозиція 0.5 с) та мікроструктурного (МСА, металографічний мікроскоп Ломо Метам Р-1) аналізів.

Результати та їх обговорення

Результати дослідження вихідних бінарних та тернарних сполук методами ДТА та РФА добре узгоджується з літературними даними. Отримані дані вказують на те, що синтезовані фази є індивідуальними сполуками.

За результатами досліджень методами ДТА, РФА та МСА існування тетрарної фази $Tl_2SnSeTe$ не підтверджено. Оскільки визначення квазіподвійних перерізів проводиться нижче температурного інтервалу існування фази $Tl_2Sn_2Se_3$, то вона не враховувалась при подальших дослідженнях. Таким чином, концентраційний чотирикутник системи $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$ характеризується наявністю 4 бінарних фаз (у вершинах) та двох тернарних фаз (на сторонах).

Це обумовлює те, що система $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$ може ділитися трьома квазіподвійними перерізами на чотири квазіпотрійні системи. Всередині однієї з них реалізується один частково квазіподвійний переріз на основі ендотермічної перитектичної фази $Tl_2Sn_2Se_3$. Усі можливі перерізи перетинаються у 9 точках (рис. 2).

Для визначення квазіподвійних перерізів використовується експериментальний спосіб, який полягає у дослідженні фазового складу сплаву, що знаходиться на перетині можливих квазібінарних перерізів. Тому, при виборі експериментальних точок, варто враховувати можливість ідентифікації методом РФА (подібність дифрактограм, відносні інтенсивності).

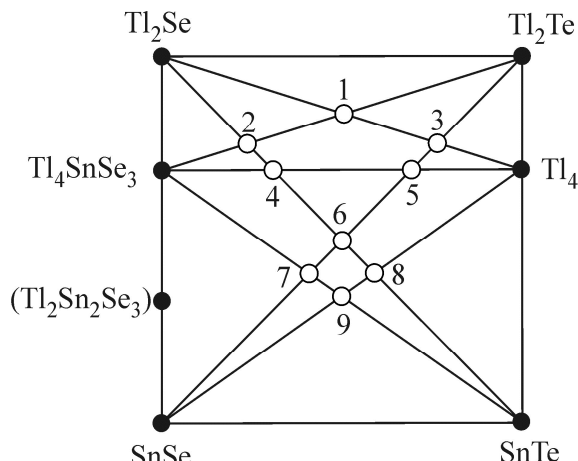


Рис. 2. Можливі квазіподвійні перерізи у системі $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$.

Також було здійснено прогнозування розташування можливих стабільних перерізів, а відтак і вторинних систем (рис. 3). Можливими є 6 способів розташування перерізів. У випадках 1 та 2 стабільною є одна із діагоналей, з двох сторін якої розташовуються по стабільному перерізу. У випадках 3–6 у системі відсутня стабільна діагональ. Стабільний переріз Tl_4SnSe_3 – Tl_4SnTe_3 поділяє досліджувану систему на дві вторинні, в межах яких уже реалізується по одному діагональному перерізу.

Узагальнюючи сказане, для визначення квазібінарних перерізів у системі $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$, необхідно здійснити синтез та експериментальне дослідження точок 1, 4, 5 та 9.

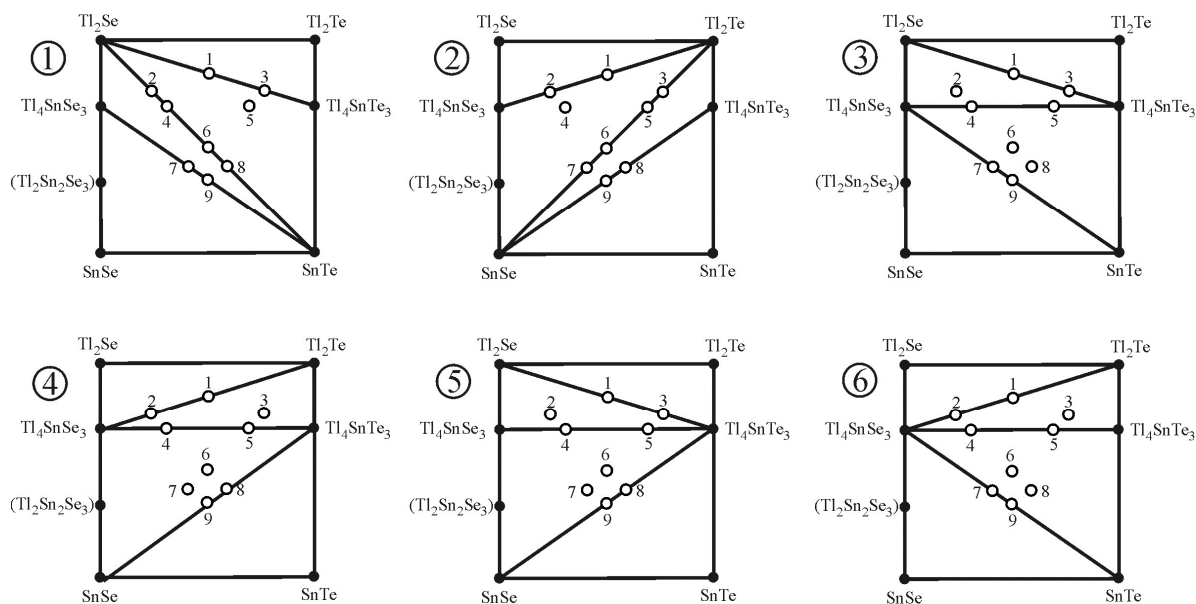


Рис. 3. Варіанти реалізації квазіподвійних перерізів у системі $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$.

На дифрактограмі зразка, який відповідає складу точки 9, знайдено дві системи рефлексів які відповідають ромбічній ($SnSe$) та тетрагональній (Tl_4SnTe_3) фазі (рис. 4). Це вказує на квазібінарність перерізу $SnSe - Tl_4SnTe_3$, та унеможливує реалізацію варіантів 1, 3 та 6 (рис. 3).

Дифрактограми зразків 4 та 5 характеризуються наявністю системи рефлексів, що відповідають фазам Tl_4SnSe_3 (зразок 4) та Tl_4SnTe_3 (зразок 5). Наявність інших систем рефлексів не зафіксовано (рис.4). Це скорочує кількість варіантів до двох, а саме: 5 та 6 (рис. 3).

На дифрактограмі зразка, який відповідає складу точки 1, знайдено одну тетрагональну систему рефлексів, що відповідає фазі Tl_4SnTe_3 (рис. 4). Отже єдиним можливим варіантом реалізації стабільних перерізів є спосіб 5 (рис. 3).

В результаті проведеного дослідження встановлено існування трьох квазіподвійних перерізів у потрійній взаємній системі $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$. Всі вони формуються на основі Tl_4SnTe_3 .

Квазіподвійний переріз Tl_4SnSe_3 – Tl_4SnTe_3 поділяє загальну систему на дві вторинні: $Tl_2Se+Tl_4SnTe_3 \leftrightarrow Tl_2Te+Tl_4SnSe_3$ та $Tl_4SnSe_3+SnTe \leftrightarrow Tl_4SnTe_3+SnSe$ всередині

яких реалізується стабільні перерізи $Tl_2Se-Tl_4SnTe_3$ та $SnSe-Tl_4SnTe_3$ відповідно.

Існування тетравної фази $Tl_2SnSeTe$ не підтверджено.

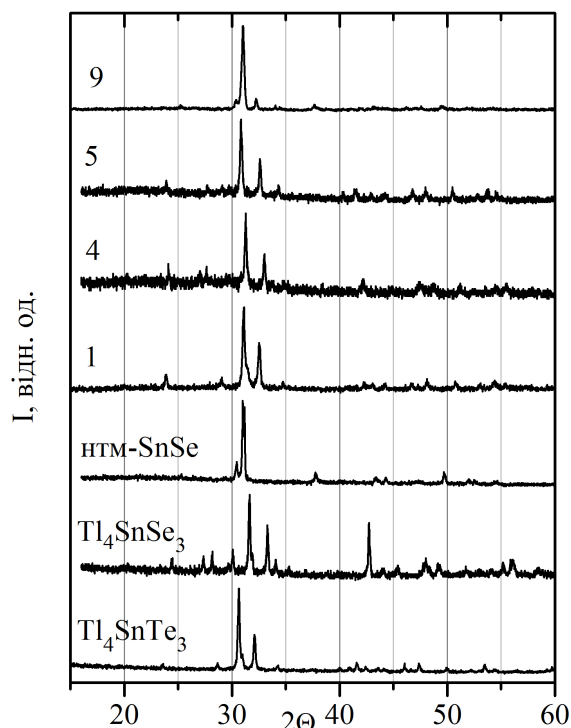


Рис. 4. Експериментальні дифрактограми індивідуальних фаз Tl_4SnTe_3 , Tl_4SnSe_3 , нтм-SnSe та точок 1, 4, 5 та 9.

Висновки

Методами ДТА, РФА та МСА проведено визначення квазібінарних перерізів у потрійній взаємній системі $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$. Встановлено, що у потрійній взаємній системі $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$, реалізуються три квазіподвійні перерізи: $Tl_2Se-Tl_4SnTe_3$, $SnSe-Tl_4SnTe_3$ та $Tl_4SnSe_3-Tl_4SnTe_3$.

Список використаних джерел

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические свойства. К.: Наукова думка, 1979. С. 768.
2. Zhao L.D., Shih-Han Lo, Yongsheng Zhang, Hui Sun, Gangjian Tan, Stirad Uher, Wolverton C., Vinayak P. Dravid, Kanatzidis M.G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*. 508, 373–377.

3. 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.
4. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. Фазові рівноваги в системі $Tl_2Se-SnSe$, одержання та властивості монокристалів сполуки Tl_4SnSe_3 . *Укр. хім. журн.* 2009, 75(2), 89–91.
5. Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Plucinski K.J., Solomon A.M. Interactions in the ternary reciprocal system $Tl_2S+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnS$. *Chem. Met. Alloys*. 2013, 6, 125–129.
6. Babanly M.B., Zlomanov V.P., Guseinov F.N., Dashdyeva G.B. Phase equilibria in the $Tl_2Te-SnTe-Bi_2Te_3$ system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011, 56(12), 1981–1987.
7. Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchiy I.E. Physico-chemical interaction in the $Tl_2Se-SnSe-PbSe$ quasiternary system. *Chem. Met. Alloys*. 2012, 5, 118–122.
8. Gawel W., Zaleska E., Maskiewicz E. Phase diagram for the $Tl_2Te-SnTe$ system. *J. Therm. Anal.* 1990, 36, 2323–2327.
9. Малаховська-Росоха Т.О. Характер фізико-хімічної взаємодії у системі $Tl_2Te-SnTe$. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія"*. 2011, 2(26), 16–18.
10. Філеп М.Й., Сабов М.Ю. Особливості фізико-хімічної взаємодії у системах за участю сполук $Tl_4Sn(Pb)Y_3$, ($Y=S, Se, Te$) *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія"*. 2010, 24, 126–129.
11. Філеп М.Й., Сабов М.Ю., Соломон А.М., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. Фізико-хімічна взаємодія у системі на основі халькогенідів талію (I). *Укр. хім. журн.* 2014, 80(3), 28–30.
12. Volykhov A.A., Shtanov V.I., Yashina L.V. Phase relations between germanium, tin, and lead chalcogenides in pseudobinary systems containing orthorhombic phases. *Inorg. Mater.* 2008, 44(4), 345–356.
13. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении: системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb. М.: Наука, 1991. С. 368.
14. Vasilyev V.P., Minaev V.S., Batyunya L.P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glassformation of thallium chalcogenides. *Chalc. Lett.* 2013, 10(11), 485–507.
15. Стасова М.М., Вайнштейн Б.К. Электронографическое определение структуры Tl_2Se . *Кристаллография*. 1950, 3(2), 141–147.
16. Cerny R., Joubert J.-M., Filinchuk Y., Feutelais Y. Tl_2Te and its relationship with Tl_5Te_3 *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2002, C58, i63–i65.

17. Bletska D.I. Phase equilibrium in binary systems $A^{IV}B^{VI}$ Part. III Systems Sn-Chalcogenides. *J. Ovonic Research*. 2005, 1(5), 61–69.

18. Bradtmoeller S., Kremerr K., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von Tl_4SnSe_3 mit

einer Anmerkung zu $TlSe$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1994, 620(6), 1073–1080.

19. Bradtmoeller S., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von Tl_4SnTe_3 und Tl_4PbTe_3 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619(7), 1155–1160.

Стаття надійшла до редакції: 09.04.2019.

DETERMINATION OF THE QUASI BINARY SECTIONS IN THE TERNARY RECIPROCAL SYSTEM $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$

Filep M.J., Malakhovska T.O., Pogodin A.I., Sabov M.Yu.

*Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Pidhirna str. 46;
e-mail: mfilep23@gmail.com*

The compounds of Tl_4SnX_3 ($X - Se, Te$) formula show low thermal conductivity and relatively high thermoelectric figure of merit ZT . Therefore compounds Tl_4SnX_3 can be used as perspective materials for thermoelectric devices. To increase the scope of use an investigation of the physico-chemical interaction in the systems based on the compounds Tl_4SnX_3 is promising.

The Tl_4SnX_3 compounds are formed in the in quaternary $Tl-Sn-Se-Te$ system and could be presented as ternary reciprocal system $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$. The binary phases Tl_2Se , Tl_2Te , $SnSe$ and $SnTe$, which are located in the corners of concentration quadrangle, melts congruently. The compound $SnSe$ have a polymorphic transformation at 807 K. The Tl_2Se-Tl_2Te and $SnSe-SnTe$ quasi binary sections refer to the eutectic type system. The quasi binary section $Tl_2Se-SnSe$ and $Tl_2Te-SnTe$ are characterized by the formation of several congruently melting ternary compounds: Tl_4SnSe_3 (706 K) and Tl_4SnTe_3 (817 K); and incongruently melting compound $Tl_2Sn_2Se_3$ (683 K). The $Tl_2Sn_2Se_3$ compound exists only in narrow temperature range (640–683 K), because of solid-state decomposing and its crystal structure is unknown. The ternary Tl_4SnSe_3 and Tl_4SnTe_3 have a wide homogeneity area. The existences of quaternary compound $Tl_2SnSeTe$ are not confirmed.

Since the determinations of quasi binary sections are carried out below the temperature interval of the existence of the $Tl_2Sn_2Se_3$ phase, it was not taken into account in further investigations. Thus, the concentration quadrangle of the $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$ system is characterized by the presence of 4 binary phases (at vertices) and two ternary phases (on the sides). This occurs that the $Tl_2Se+SnTe \leftrightarrow Tl_2Te+SnSe$ system will be divided by three quasi binary sections on four quasi ternary systems. Inside one of them the partially quasi binary section, based on the incongruently melting phase $Tl_2Sn_2Se_3$, will be realized. All possible sections intersect at 9 points.

For determination of the quasi binary sections the experimental method was, which consists in investigation of the phase compositions of the alloy, which are at the intersection of possible quasi binary sections. The binary compounds were synthesized using high purity (99.99% mas.) elemental components. The ternary compounds and investigated alloys were obtained using the pre-synthesized binary compounds by one temperature method. All synthesized alloys were investigated by DTA, XRD and MSA analysis.

Used the XRD method existence of three quasi binary sections $Tl_4SnSe_3-Tl_4SnTe_3$ $Tl_2Se-Tl_4SnTe_3$ and $SnSe-Tl_4SnTe_3$ were determined.

Keywords: chalcogenides; X-ray diffraction; quasi binary sections; reciprocal system.

References

1. Anatyshuk L.I. Termoelementy i termoelektricheskie svoystva. K.: *Naukova dumka*, 1979. S. 768 (in Russ.).
2. Zhao L.D., Shih-Han Lo, Yongsheng Zhang, Hui Sun, Gangjian Tan, Ctirad Uher, Wolverton C., Vinayak P. Dravid, Kanatzidis M.G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*. 508, 373–377.
3. 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.
4. Malahovska T.O., Sabov M.yu., Barchij I.E., Peresh E.Yu. Phase equilibria in the Tl₂Se-SnSe system, growth and properties of Tl₄SnSe₃ single crystals. *Ukr. khim. zhurn.* 2009, 75(2), 89–91 (in Ukr.).
5. Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Plucinski K.J., Solomon A.M. Interactions in the ternary reciprocal system Tl₂S+SnTe \leftrightarrow Tl₂Te+SnS. *Chem. Met. Alloys.* 2013, 6, 125–129.
6. Babanly M.B., Zlomanov V.P., Guseinov F.N., Dashdyeva G.B. Phase equilibria in the Tl₂Te–SnTe–Bi₂Te₃ system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011, 56(12), 1981–1987.
7. Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchiy I.E. Physico-chemical interaction in the Tl₂Se–SnSe–PbSe quasiternary system. *Chem. Met. Alloys.* 2012, 5, 118–122.
8. Gawel W., Zaleska E., Maskiewicz E. Phase diagram for the Tl₂Te–SnTe system. *J. Therm. Anal.* 1990, 36, 2323–2327.
9. Malakhovska-Rosokha T.A. Physico-chemical interaction in the Tl₂Te–SnTe system. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry».* 2011, 2(26), 16–18 (in Ukr.).
10. Filep M. J., Sabov M.Yu. Peculiarities of the physico-chemical interaction in systems based on the compounds Tl₄Sn(Pb)Y₃, (Y=S,Se,Te). *Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry».* 2010, 24, 126–129 (in Ukr.).
11. Filep M.J., Sabov M.Yu., Solomon A.M., Barchiy I.E., Peresh E.Yu. Physical-chemical interaction in the system based on chalcogenides of thallium (I). *Ukr. khim. zhurn.* 2014, 80(3), 28–30 (in Ukr.).
12. Volykhov A.A., Shtanov V.I., Yashina L.V. Phase relations between germanium, tin, and lead chalcogenides in pseudobinary systems containing orthorhombic phases. *Inorg. Mater.* 2008, 44(4), 345–356.
13. Shelimova L.E., Tomashik V.N., Grytsiv V.I. Diagrammy sostoyaniya v poluprovodnikovom materialovedenii: sistemy na osnove khalkogenidov Si, Ge, Sn, Pb. Moskva: *Nauka*, 1991. S. 368 (in Russ.).
14. Vasilyev V.P., Minaev V.S., Batyunya L.P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glassformation of thallium chalcogenides. *Chalc. Lett.* 2013, 10(11), 485–507.
15. Ctasova M.M., Vaynshteyn B.K. Elektrono-graficheskoye opredeleniye struktury Tl₂Se. *Kristallografiya.* 1950, 3(2), 141–147 (in Russ.).
16. Cerny R., Joubert J.-M., Filinchuk Y., Feutelais Y. Tl₂Te and its relationship with Tl₅Te₃ *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2002, C58, i63–i65.
17. Bletskan D.I. Phase equilibrium in binary systems A^{IV}B^{VI} Part. III Systems Sn-Chalcogenides. *J. Ovonic Research.* 2005, 1(5), 61–69.
18. Bradtmoeller S., Kremerr K., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von Tl₄SnSe₃ mit einer Anmerkung zu TlSe. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1994, 620(6), 1073–1080.
19. Bradtmoeller S., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von Tl₄SnTe₃ und Tl₄PbTe₃. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619(7), 1155–1160.