

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

## ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У ТЕРНАРНИХ ВЗАЄМНИХ СИСТЕМАХ $Tl_2S+PbSe \leftrightarrow Tl_2Se+PbS$ та $Tl_2S+PbTe \leftrightarrow Tl_2Te+PbS$

Філеп М.Й., Барчій І.Є., Сабов М.Ю.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», хімічний факультет,  
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000

На сьогодні індивідуальні речовини не можуть заповнити весь спектр функціональних матеріалів необхідних для розвитку науки і техніки. Тому, цілеспрямований пошук нових функціональних матеріалів, з наперед заданими властивостями, є актуальною проблемою сучасного матеріалознавства. Використання твердих розчинів, у якості функціональних матеріалів, одночасно дозволяє підвищити термоелектричну добротність матеріалу і дає можливість отримати матеріали із прогнозованими властивостями, оскільки у твердих розчині функціональний зв'язок «склад-властивість» не містить екстремумів.

Тернарні фази  $Tl_4PbSe_3(Te_3)$  є перспективними термоелектричними матеріалами [1, 2], а бінарні халькогеніди Плюмбуму відносяться до класичних напівпровідникових матеріалів [3, 4]. Дані фази реалізуються на концентраційних площинах  $Tl_2S-Tl_2Se-PbSe-PbS$  та  $Tl_2S-Tl_2Te-PbTe-PbS$  відповідних четверних систем  $Tl-Pb-S-Se$  та  $Tl-Pb-S-Te$ .

У кожній із досліджуваних систем реалізуються по дві тернарні фази  $Tl_4PbS_3$  та  $Tl_4PbSe_3(Te_3)$ . Термічно стабільними з них є лише селенідна та телуридна [1, 5]. Фаза  $Tl_4PbS_3$  формується по перитектичній реакції  $L+PbS \leftrightarrow \text{втм-}Tl_4PbS_3$  при 725 K [6].

Метою даного дослідження було встановити межі граничних твердих розчинів на основі термічно стабільних тернарних фаз у системах  $Tl_2S-Tl_2Se-PbSe-PbS$  та  $Tl_2S-Tl_2Te-PbTe-PbS$ .

Виходячи із поставленої мети при вивчені систем  $Tl_2S-Tl_2Se-PbSe-PbS$  та  $Tl_2S-Tl_2Te-PbTe-PbS$  брались до уваги лише

фази з конгруентним характером плавлення (рис. 1).

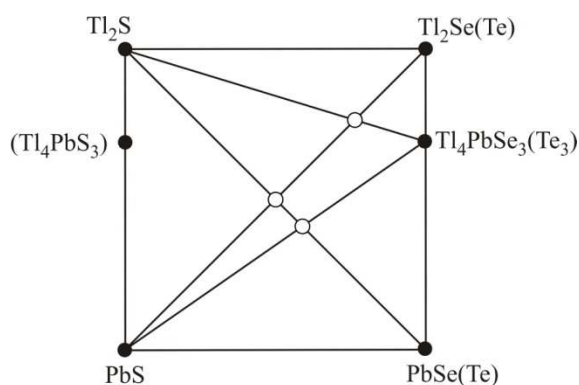


Рис. 1. Схема вибору експериментальних точок у системах  $Tl_2S-Tl_2Se-PbSe-PbS$  та  $Tl_2S-Tl_2Te-PbTe-PbS$ .

Квазібінарність перерізів встановлювали експериментально методом В.Гюртлера [7]. Вибір експериментальних точок проводилося із врахуванням можливості ідентифікації методом РФА, оскільки  $Tl_2Se$  і  $Tl_4PbSe_3$  є ізоструктурними [8, 9], а відповідно їх дифрактограми практично ідентичні. Кристалічна структура  $Tl_4PbS_3$  невідома.

Синтез зразків, обраних для визначення квазібінарності перерізів, проводився сплавленням відповідних бінарних та тернарних халькогенідів у вакуумованих кварцевих ампулах прямим однотемпературним методом.

В результаті проведеного дослідження встановлено квазібінарність 4 перерізів:  $Tl_2S-Tl_4PbSe_3$ ,  $PbS-Tl_4PbSe_3$ ,  $Tl_2S-Tl_4PbTe_3$  та  $PbS-Tl_4PbTe_3$  та часткову квазібінарність 2 перерізів:  $Tl_4PbS_3-Tl_4PbSe_3$  та  $Tl_4PbS_3-Tl_4PbTe_3$  (рис. 2).

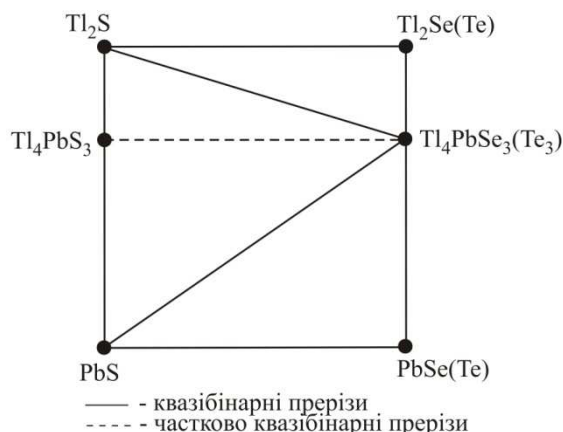
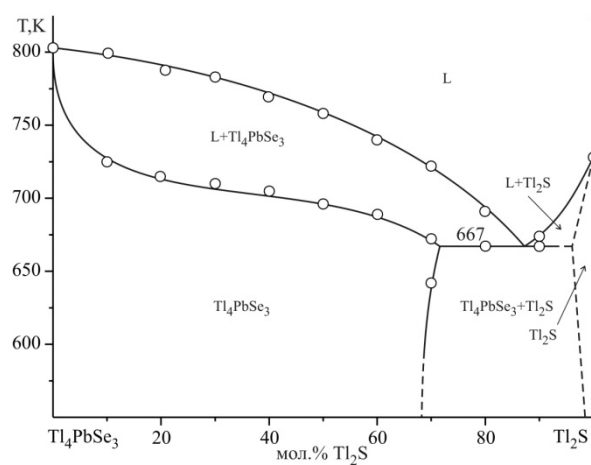


Рис. 2. Квазібінарні та частково квазібінарні перерізи концентраційних площин: а).  $Tl_2S-Tl_2Se-Te$ – $PbS-PbSe$  та б).  $Tl_2S-Tl_2Te-PbTe-PbS$ .

Для дослідження фізико-хімічної взаємодії на квазібінарних перерізах  $Tl_2S-Tl_4PbSe_3$ ,  $PbS-Tl_4PbSe_3$ ,  $Tl_2S-Tl_4PbTe_3$  та  $PbS-Tl_4PbTe_3$  синтезовано по 10 зразків. Синтез сплавів систем здійснювали із попередньо синтезованих бінарних та тернарних сполук прямим одотемпературним методом. Максимальна



температура синтезу становила 860 K ( $Tl_2S-Tl_4PbSe_3$ ,  $PbS-Tl_4PbSe_3$ ) та 950 K ( $Tl_2S-Tl_4PbTe_3$ ,  $PbS-Tl_4PbTe_3$ ) з витримкою зразків при максимальній температурі протягом 24 год. Відпал зразків проводився при температурі 570 K ( $Tl_2S-Tl_4PbSe_3$ ,  $PbS-Tl_4PbSe_3$ ) та 470 K ( $Tl_2S-Tl_4PbTe_3$ ,  $PbS-Tl_4PbTe_3$ ) протягом 168 год. Одержані зразки досліджували методами ДТА, РФА та мікроструктурним аналізом.

Політермічні перерізи  $Tl_4PbS_3-Tl_4PbSe_3(Te_3)$  не досліджувались у зв'язку з тим, що кристалічна структура  $Tl_4PbS_3$  є невідомою.

Перерізи  $Tl_2S-Tl_4PbSe_3$  (I) та  $Tl_2S-Tl_4PbTe_3$  (II) відносяться до евтектичного типу (рис. 3 а,б).

Гілки первинних виділень кристалів на основі  $Tl_2S$ ,  $Tl_4PbSe_3$ ,  $Tl_4PbTe_3$  перетинаються у нонваріантних евтектичних точках з координатами 88 мол.  $Tl_2S$ , 667 K, рівноважний процес  $L \leftrightarrow Tl_2S + Tl_4PbSe_3$  (I) та 95 мол.%  $Tl_2S$ , 629 K, рівноважний процес  $L \leftrightarrow Tl_2S + Tl_4PbTe_3$  (II).

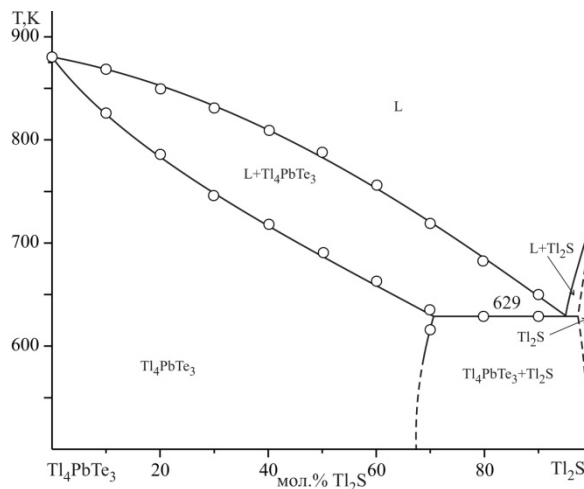


Рис. 3. Діаграми стану систем: а)  $Tl_2S-Tl_4PbSe_3$  та б)  $Tl_2S-Tl_4PbTe_3$ .

В обох системах утворюються широкі області граничних твердих розчинів на основі тернарних фаз. Протяжність граничних твердих розчинів на основі  $Tl_4PbSe_3$  та  $Tl_4PbTe_3$  становить 68 мол.%, а на основі  $Tl_2S$  не перевищують 10 (I) та 5(II) мол.% відповідно (рис. 4 а,б).

Перерізи  $PbS-Tl_4PbSe_3$  (III) та  $PbS-Tl_4PbTe_3$  (IV) відносяться до 5-го типу

діаграм за Розебомом (рис. 4 а,б). Гілки первинних виділень кристалів на основі  $PbS$ ,  $Tl_4PbSe_3$ ,  $Tl_4PbTe_3$  перетинаються у нонваріантних евтектичних точках з координатами 5 мол.%  $PbS$ , 793 K, рівноважний процес  $L \leftrightarrow PbS + Tl_4PbSe_3$  (система III) та 38 мол.%  $PbS$ , 809 K, рівноважний процес  $L \leftrightarrow PbS + Tl_4PbTe_3$  (система IV).

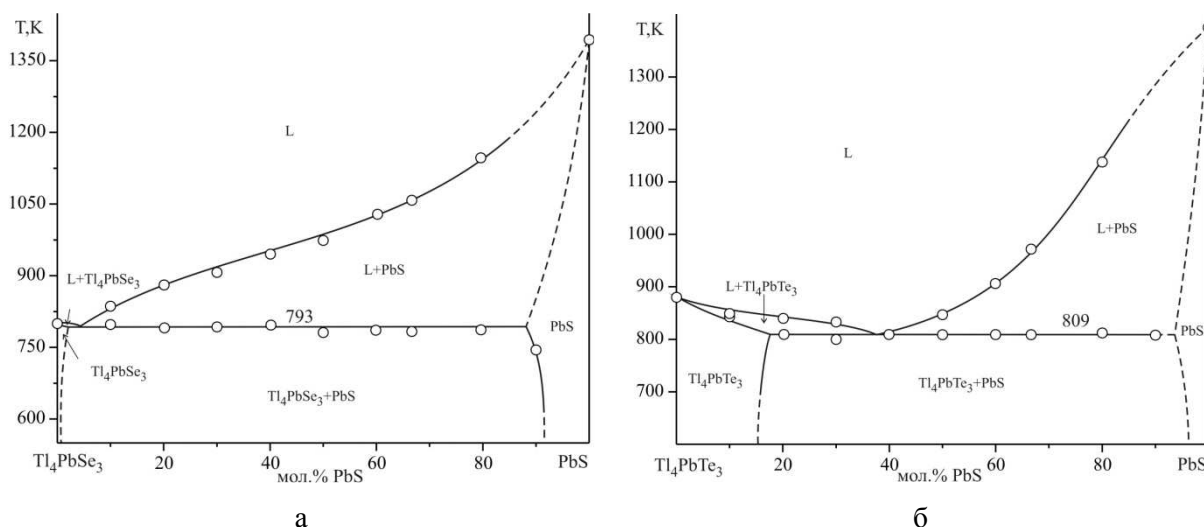


Рис. 4. Діаграми стану систем: а)  $\text{PbS-Tl}_4\text{PbSe}_3$  та б)  $\text{PbS-Tl}_4\text{PbTe}_3$ .

Протяжність граничних твердих розчинів на основі тернарних фаз  $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3$  та  $\text{Tl}_4\text{PbTe}_3$  не перевищують 3 та 16 мол.% відповідно. Межі граничних твердих розчинів на основі  $\text{PbS}$  не перевищують 10 мол.% в обох системах.

#### Література

1. Малаховская-Росоха Т.А., Сабов М.Ю., Барчий І.Е., Переш Е.Ю.. Фазовые равновесия в системе  $\text{Tl}_2\text{Se-PbSe}$ , выращивание и свойства монокристаллов  $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3$  // Неорганические материалы. – 2011. – т. 47, № 7. – С. 784-786.
2. Atsuko Kosuga, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka. Thermoelectric properties of  $\text{Tl-X-Te}$  ( $\text{X}=\text{Pb, Sn, Ge}$ ) systems // Mater. Res. Soc. – 2006. – Vol. 886. – P. 063705 1-4.
3. Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение. – Санкт-Петербург: Изд-во «Технолит», 2008. – 240 с.

4. D.M. Rowe. CRC handbook of thermoelectrics. London: CRC Press, 1995. – 620 p.
5. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчий І.Е., Переш Е.Ю. Деякі особливості фізико-хімічної взаємодії у системі  $\text{Tl}_2\text{Te-PbTe}$  // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія». – 2008. – Вип. 19. – С.08-10.
6. Філеп М.Й., Сабов М.Ю., Барчий І.Е., Соломон А.М. Фізико-хімічна взаємодія у системі  $\text{Tl}_2\text{S-PbS}$  // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія». – 2011. – № 2(26) – С. 9-12.
7. Барчий І.Е., Переш Е.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги – Ужгород: ВАТ Видавництво «Закарпаття», 2003. – 212 с.
8. Стасова М.М., Вайнштейн Б.К. Электронографическое определение структуры  $\text{Tl}_2\text{Se}$  // Кристаллография. – 1958. – т. 3, № 2. – С. 141-147.
9. Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Peresh E.Yu., Pavlyuk V., Marciniak V. Crystal structure of the  $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3$  ternary compound // Chem. Met. Alloys. – 2009. – № 2. – P. 15-17.

## INTERACTION OF COMPONENTS IN TERNARY RECIPROCAL SYSTEMS $\text{Tl}_2\text{S-Tl}_2\text{Se-PbSe-PbS}$ та $\text{Tl}_2\text{S-Tl}_2\text{Te-PbTe-PbS}$

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

The quasibinary sections of ternary reciprocal systems  $\text{Tl}_2\text{S-Tl}_2\text{Se-PbSe-PbS}$  та  $\text{Tl}_2\text{S-Tl}_2\text{Te-PbTe-PbS}$  was established. The physico-chemical interaction on quasibinary sections  $\text{Tl}_2\text{S-Tl}_4\text{PbSe}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{S-Tl}_4\text{PbTe}_3$ ,  $\text{PbS-Tl}_4\text{PbSe}_3$  and  $\text{PbS-Tl}_4\text{PbTe}_3$  was investigated. All investigated systems are characterized by the eutectic type of interaction. In  $\text{Tl}_2\text{S-Tl}_4\text{PbSe}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{S-Tl}_4\text{PbTe}_3$  and  $\text{PbS-Tl}_4\text{PbTe}_3$  systems wide areas of limited solid solutions are formed.