

УДК 546.683+546.812+546.817+546.221+546.23+546.24

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ У СИСТЕМАХ З КАТІОННИМ ТА АНІОННИМ ЗАМІЩЕННЯМ НА ОСНОВІ СПОЛУК $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3, Te_3)$

Філеп М.Й., Сабов М.Ю.

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

Термоелектричні матеріали, що здатні генерувати електроенергію із тепла можуть відігравати важливу роль у вирішенні енергетичних проблем людства. Перепоною у цьому є низький к.к.д. термоелектричних модулів, що значно активізувало пошук нових термоелектричних матеріалів [1].

Одним із шляхів покращення термоелектричних параметрів є пониження теплопровідності, при незмінній електропровідності та коефіцієнту термо-ЕРС шляхом модифікації хімічного складу, що досягається використанням у якості термоелектричного матеріалу не чистих сполук, а твердих розчинів на їх основі [2]. Однак, покращити у необхідній мірі добротність класичних термоелектричних матеріалів досягти не вдалось. Пов'язано це з тим, що класичні термоелектричні матеріали володіють не дуже високими термоелектричними показниками.

Останні роки було виявлено ряд складних, в тому числі і халькогенідних матеріалів, з високими показниками термоелектричної добротності, що перевищують аналогічні для класичних матеріалів [3]. Особливий інтерес викликають сполуки типу $Tl_4Sn(Pb)X_3$ (X–S, Se, Te), що реалізуються на перерізах $Tl_2X-Sn(Pb)X$ (де, X–S, Se, Te) [4-8].

Зумовлено це не тільки високими термоелектричними параметрами названих сполук, але і високою ймовірністю формування широких областей твердих розчинів у системах за участю сполук типу $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3, Te_3)$.

Загальновідомо, що можливість утворення твердих розчинів визначається

близькістю як кристалохімічних, так і хімічних характеристик взаємодіючих компонентів та частинок, що взаємно заміщуються [9].

У випадку досліджуваних сполук сприятливою умовою є ізотипність їх кристалічних структур (табл.1) та близькість іонних радіусів, що вказувало на високу ймовірність утворення широких областей твердих розчинів [10].

Таблиця 1. Кристалографічні параметри сполук $Tl_4SnS_3(Se_3, Te_3)$ та $Tl_4PbSe_3(Te_3)$.

Сполука	ПГ	Параметри комірки		Літера-тура
		a, Å	c, Å	
Tl_4SnS_3	P4/ncc	8.305	12.647	11
Tl_4SnSe_3	P4/ncc	8.522	12.722	12
Tl_4SnTe_3	I4/mcm	8.819	13.013	13
Tl_4PbSe_3	P4/ncc	8.535	12.687	14
Tl_4PbTe_3	I4/mcm	8.841	13.056	13

Розмірний критерій не є єдиною умовою проходження ізоморфізму. Поряд із розмірним критерієм, важливими є також фізико-хімічні критерії (заряди іонів, потенціал іонізації, електронегативності елементів) [9,15]. З точки зору подібності потенціалів іонізації та електронегативностей елементів, що заміщуються, можливість утворення неперервних рядів твердих розчинів (НРТР) є у всіх системах.

Необхідно зазначити, що системи за участю сполук $Tl_4SnS_3(Se_3, Te_3)$ та $Tl_4PbS_3(Se_3, Te_3)$ поділяються на 2 типи: системи з катіонним заміщенням (реалізуються у квазіпотрійних системах -

$Tl_2S(Se,Te)-SnS(Se,Te)-PbSe(Se,Te)$) та системи з аніонним заміщенням (реалізуються у тернарних взаємних системах – $Tl_2X^1-Tl_2X^2-SnX^2-SnX^1$ та $Tl_2X^1-Tl_2X^2-PbX^2-PbX^1$, де $X-S, Se, Te$; $X^1 \neq X^2$) [16].

Квазібінарність перерізів на основі сполук $Tl_4Sn(Pb)X_3$ ($X-S, Se, Te$) у взаємних системах потребувала доказу. Квазібінарність перерізів встановлювали експериментально методом В.Гюртлера. Встановлено квазібінарність перерізів: $Tl_4SnSe_3-Tl_4PbSe_3$, $Tl_4SnTe_3-Tl_4PbTe_3$, $Tl_4SnSe_3-Tl_4SnTe_3$, $Tl_4PbSe_3-Tl_4PbTe_3$ та часткову квазібінарність перерізів: $Tl_4SnS_3-Tl_4PbS_3$, $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$, $Tl_4SnS_3-Tl_4SnTe_3$, $Tl_4PbS_3-Tl_4PbSe_3$, $Tl_4PbS_3-Tl_4PbTe_3$, що обумовлено інконгруентним характером плавлення сульфідних фаз.

Таблиця 2. Характеристика досліджуваних перерізів на основі сполук $Tl_4SnS_3(Se_3,Te_3)$ та $Tl_4PbS_3(Se_3,Te_3)$.

Переріз	Тип перерізу	Область гомогенності 1 фази, мол.%	Область гомогенності 2 фази, мол.%
$Tl_4SnS_3-Tl_4PbS_3$	політермічний	7	8
$Tl_4SnSe_3-Tl_4PbSe_3$	перитектичний	48	15
$Tl_4SnTe_3-Tl_4PbTe_3$	НРТР	НРТР	
$Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$	політермічний	20	21
$Tl_4SnS_3-Tl_4SnTe_3$	політермічний	7	18
$Tl_4SnSe_3-Tl_4SnTe_3$	евтектичний	2	19
$Tl_4PbS_3-Tl_4PbSe_3$	не досліджено	–	–
$Tl_4PbS_3-Tl_4PbTe_3$	не досліджено	–	–
$Tl_4PbSe_3-Tl_4PbTe_3$	перитектичний	25	26

Особливістю систем із катіонним заміщенням є те, що вони утворенні ізоструктурними компонентами, на відміну від систем із аніонним заміщенням, де вони є ізотопні. Враховуючи також близьку хімічну природу Sn та Pb, у системах $Tl_4SnSe_3-Tl_4PbSe_3$ та $Tl_4SnTe_3-Tl_4PbTe_3$ слід було очікувати формування у них НРТР. Оскільки ізоструктурність не є обов'язковою умовою при формуванні НРТР була висока імовірність їх формування і у системах з аніонним заміщенням $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$, $Tl_4SnSe_3-Tl_4SnTe_3$ та $Tl_4PbSe_3-Tl_4PbTe_3$, по причині близькості радіусів іонних пар $S^{2-}-Se^{2-}$ та $Se^{2-}-Te^{2-}$ (<15% згідно розмірного критерію Гольдшміда). У зв'язку з тим, що різниця радіусів іонної пари $S^{2-}-Te^{2-}$ можна було передбачити розрив розчинності у системі $Tl_4SnS_3-Tl_4SnTe_3$.

Необхідно зазначити, що системи за участю Tl_4PbS_3 не досліджувались по причині відсутності структурних даних. Синтез сплавів для дослідження фізико-хімічної взаємодії системах за участю сполук $Tl_4SnS_3(Se_3,Te_3)$ та $Tl_4PbSe_3(Se_3,Te_3)$ проводили прямим однотемпературним методом із попередньо синтезованих тернарних халькогенідів. Режим синтезу підбирали експериментально. Отримані сплави досліджували методами ДТА, РФА та мікроструктурним аналізом. У таблиці 2 наведено узагальнені дані, щодо фізико-хімічної взаємодії у системах за участю сполук $Tl_4SnS_3(Se_3,Te_3)$ та $Tl_4PbS_3(Se_3,Te_3)$.

Незважаючи на очікування утворення НРТР між сполуками $Tl_4SnS_3(Se_3,Te_3)$ та $Tl_4PbS_3(Se_3,Te_3)$ вони реалізувались лише у системі $Tl_4SnTe_3-Tl_4PbTe_3$.

Поясненням даних закономірностей є структурні особливості даних фаз.

Структурним мотивом сполук типу $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3,Te_3)$ є деформовані октаедри MeX_6 . Але якщо у випадку Te -вмісних вони є симетрично деформовані (сплюснуті по осі c), то у S та Se -вмісних є асиметричними і центральний іон зміщений від центру. Для оцінки степені деформації октаедрів у тернарних сполуках $Tl_4SnS_3(Se_3,Te_3)$ та $Tl_4PbSe_3(Se_3,Te_3)$ нами використано вираз:

$$S=(100/\bar{d}) * [\sum(d_i-\bar{d})^2/n]^{1/2} [17],$$

де S – ступінь дисторсії октаедру;

d_i – довжина i -го зв'язку;

\bar{d} – середня арифметична довжина зв'язків;

n – кількість зв'язків.

Аналіз даних представлених у таблиці 3, що НРТР утворюється лише у системі, де відносна різниця дисторсії октаедрів MeX_6 є незначною і складає 4% (система $Tl_4SnTe_3-Tl_4PbTe_3$). Для всіх інших систем ця різниця лежить в межах 38-75%, що спричиняє розрив розчинності.

Загальною закономірністю систем є те, що на основі сполук з меншою дисторсією та більшою термічною стабільністю реалізуються ширші області твердих розчинів. Це пояснюється меншими енергетичними затратами для перебудови кристалічної структури тернарних сполук з високою ступінню дисторсії.

Таблиця 3. Ступінь деформації октаедрів у тернарних сполуках $Tl_4SnS_3(Se_3, Te_3)$ та $Tl_4PbSe_3(Te_3)$ та відносна різниця деформацій октаедрів.

Сполука	S, %	Система	Відносна різниця деформацій октаедрів, %
Tl_4SnS_3	0.71	$Tl_4SnSe_3-Tl_4PbSe_3$	45
Tl_4SnSe_3	2.39	$Tl_4SnTe_3-Tl_4PbTe_3$	4
Tl_4SnTe_3	1.14	$Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$	70
Tl_4PbS_3	–	$Tl_4SnS_3-Tl_4SnTe_3$	38
Tl_4PbSe_3	4.35	$Tl_4SnSe_3-Tl_4SnTe_3$	52
Tl_4PbTe_3	1.09	$Tl_4PbSe_3-Tl_4PbTe_3$	75

Полярність ізоморфізму у системах з аніонним заміщенням пояснюється також різницею іонних радіусів іонних пар $S^{2-}-Se^{2-}$, $S^{2-}-Te^{2-}$ та $Se^{2-}-Te^{2-}$. Оскільки, чим більша різниця іонних радіусів та електронних характеристик іонів, що заміщуються, тим більші сили, що деформують кристалічну структуру твердого розчину [9].

Література

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. – 2008. – т. 77, № 1. – С. 3-20.
2. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // Успехи физических наук. – 2010. – т. 180, № 8. – С. 821-838.
3. G. Jeffrey Snyder, Eric S. Toberer Complex thermoelectric materials // Nature Mater. – 2008. – Vol. 7. – P. 105-114.
4. Atsuko Kosuga, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka. Thermoelectric properties of $Tl-X-Te$ ($X=Pb, Sn, Ge$) systems // Mater. Res. Soc. – 2006. – Vol. 886. – P. 063705 1-4.
5. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.С., Переш Є.Ю. Фазові рівноваги в системі $Tl_2Se-SnSe$, одержання та властивості монокристалів сполуки Tl_4SnSe_3 // Укр. хим. журн. – 2009. – т. 75, № 2. – С. 89-91.

6. Малаховська Т.О. Характер фізико-хімічної взаємодії у системі $Tl_2Te-SnTe$. // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія". – 2011. – № 2 (26) – С. 16-18.
7. Малаховская-Росоха Т.А., Сабов М.Ю., Барчій І.С., Переш Є.Ю. Фазовые равновесия в системе $Tl_2Se-PbSe$, выращивание и свойства монокристаллов Tl_4PbSe_3 // Неорганические материалы. – 2011. – т. 47, № 7. – С. 784-786.
8. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.С., Переш Є.Ю. Деякі особливості фізико-хімічної взаємодії у системі $Tl_2Te-PbTe$ // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія". – 2008. – Вип. 19. – С. 8-10.
9. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
10. Філеп М.Й., Сабов М.Ю. Про можливість утворення твердих розчинів у системах за участю складних халькогенідів типу Tl_4XY_3 ($X-Sn, Pb$; $Y-S, Se, Te$) // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія". – 2008. – Вип. 20. – С. 102-104.
11. Bucchia S., Jumas C., Philippot, Maurin M. Etude dans le systeme $SnS-Tl_2S$. Structure cristalline de Tl_4SnS_3 // Revue de Chimie Minerale. – 1981. – Vol.18. – P. 224-234.
12. Bradtmoeller S., Kremerr K., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von Tl_4SnSe_3 mit einer Anmerkung zu $TlSe$ // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1994. – P. 1073-1080.
13. Bradtmoeller S., Boettcher P. Darstellung und Kristallstruktur von Tl_4SnTe_3 und Tl_4PbTe_3 // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1993. – S 1155-1160.

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. – P. 15-17.

15. Бацанов С.С. Структурная химия (факты и зависимости). – М.: Диалог-МГУ, 2000. – 348 с.

16. Філеп М.Й., Сабов М.Ю. Особливості фізико-хімічної взаємодії у системах за участю сполук. Про можливість утворення твердих

розчинів у системах за участю сполук типу $Tl_4Sn(Pb)Y_3$ (Y- S, Se, Te) // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія “Хімія”. – 2010. – Вип. 24. – С. 126-129.

17. Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. Quadratic elongation: A Quantitative measure of distortion coordination polyhedral // Science. – 1971. – Vol. 172. – P. 567-570.

THE REGULARITY OF FORMING SOLID SOLUTIONS IN SYSTEMS WITH CATIONIC AND ANIONIC SUBSTITUTIONS BASED ON $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3, Te_3)$ COMPOUNDS

Filep M.J., Sabov M.Yu.

The quasibinary of sections based on $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3, Te_3)$ compounds in quasiternary systems $Tl_2S(Se, Te)-SnS(Se, Te)-PbS(Se, Te)$ and in ternary reciprocal systems $Tl_2X^1-Tl_2X^2-SnX^2-SnX^1$ and $Tl_2X^1-Tl_2X^2-PbX^2-PbX^1$, $X-S, Se, Te$; $X^1 \neq X^2$) were established. The physico-chemical interaction in $Tl_4SnSe_3-Tl_4PbSe_3$, $Tl_4SnTe_3-Tl_4PbTe_3$, $Tl_4SnSe_3-Tl_4SnTe_3$, $Tl_4PbSe_3-Tl_4PbTe_3$, $Tl_4SnS_3-Tl_4PbS_3$, $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$, $Tl_4SnS_3-Tl_4SnTe_3$, $Tl_4PbS_3-Tl_4PbSe_3$, $Tl_4PbS_3-Tl_4PbTe_3$ system was investigated by DTA and XRD methods. The limits of limited solid solutions in the investigated systems are established. The regularity of forming solid solutions based on $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3, Te_3)$ compounds using the crystal structure of this compounds was explained.