

УДК 546.683+546.23+546.24+544.015.3

**М.Й.Філеп, М.Ю.Сабов, А.М.Соломон, І.Є.Барчій, Є.Ю.Переш**

### **ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМІ НА ОСНОВІ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ТАЛІЮ (I)**

Методами диференційного термічного (ДТА), рентгенівського фазового (РФА) та мікроструктурного (МСА) аналізів досліджено характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі  $Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te$ . Встановлено, що система  $Tl_2S—Tl_2Te$  відноситься до V типу діаграм стану за Розебомом, координати нонваріантного евтектичного процесу: 20 % мол.  $Tl_2Te$ , 640 К. Вперше побудовано просторову діаграму стану квазіпотрійної системи  $Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te$  та ізотермічний переріз при 570 К. Квазіпотрійна система характеризується проходженням нонваріантного евтектичного процесу (20 % мол.  $Tl_2S$ , 56 % мол.  $Tl_2Se$ , 24 % мол.  $Tl_2Te$ , 590 К) та утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних бінарних халькогенідів талію (I).

*ВСТУП.* Селенід та телурид талію (I) — напівпровідники із низькою теплопровідністю [1, 2]. На їх основі реалізується ряд перспективних термоелектричних матеріалів, зокрема  $Tl_2GeTe_3$ ,  $Tl_4Sn(Pb)Te_3$  [3],  $TlAgTe$ ,  $TlSbTe_2$  [4],  $Tl_9Sb(Bi,La)Te_6$  [5, 6] та  $Tl_4Sn(Pb)Se_3$  [7, 8]. Дослідженню фізико-хімічної взаємодії у системах на основі бінарних халькогенідів присвячено значну кількість робіт, що обумовлено пошуком перспективних функціональних матеріалів на основі нових тернарних сполук та твердих розчинів за їх участю.

Дані про дослідження системи  $Tl_2Se—Tl_2Te$  є суперечливі та неоднозначні. Згідно з роботами [9, 10], переріз  $Tl_2Se—Tl_2Te$  відноситься до евтектичного типу з координатами евтектики: 20 % мол.  $Tl_2Te$ , 648 К. Межі граничних твердих розчинів на основі бінарних  $Tl_2Se$  та  $Tl_2Te$  не перевищують 5 та 25 % мол. відповідно. За результатами роботи [11], переріз  $Tl_2Se—Tl_2Te$  відноситься до III типу діаграм стану за Розебомом із мінімумом на кривих ліквідуса та солідуса при 17 % мол.  $Tl_2Te$  і 642 К.

З огляду на сказане, у даній роботі проведено уточнення діаграми стану системи  $Tl_2Se—Tl_2Te$  та дослідження квазіпотрійної системи  $Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te$ .

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Вихідні бінарні халькогеніди талію (I) одержували з елементарних компонентів (вміст основного компоненту не менше 99.99 % мас.) у вакуумованих кварцевих ампулах згідно з методиками [12—14]. Синтез сплавів системи  $Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te$  здійснювали із попередньо синтезованих біна-

рних халькогенідів прямим одното температурним методом. Максимальна температура синтезу складала 750 К, витримка зразків при максимальній температурі становила 24 год. Відпал зразків проводився при температурі 570 К протягом 168 год з наступним загартуванням у льодяній воді.

Отримані зразки ідентифікували методами ДТА (комбінована хромель-алюмелева термопара, нагрів здійснювали за допомогою програмованого нагрівача РИФ-101), РФА (дифрактометр ДРОН-4,  $CuK_{\alpha}$ -випромінювання, Ni-фільтр) та МСА (металографічний мікроскоп типу Ломо Метам Р-1).

*ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Для дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі  $Tl_2Se—Tl_2Te$  було синтезовано 11 зразків через кожні 10 % мол. За результатами методів ДТА, РФА та МСА підтверджено, що система  $Tl_2Se—Tl_2Te$  відноситься до евтектичного типу, з координатами евтектики 20 % мол.  $Tl_2Te$  (640 К). Межі граничних твердих розчинів на основі  $Tl_2Se$  та  $Tl_2Te$  не перевищують 10 та дещо більші за 20 % мол. (570 К) відповідно (рис. 1). Розрив розчинності підтверджено даними МСА (рис. 2).

Фазовий склад сплавів, поля існування вихідних компонентів (при температурі ізотермічного перерізу при 570 К), уточнення ходу моноваріантних кривих та координат нонваріантної евтектичної точки у квазіпотрійній системі  $Tl_2S—Tl_2Se—Tl_2Te$  встановлено за результатами ДТА, РФА, МСА, літературних даних та математичного моделювання фазових рівноваг у багатокомпонентних системах [17]. Уперше побудова-

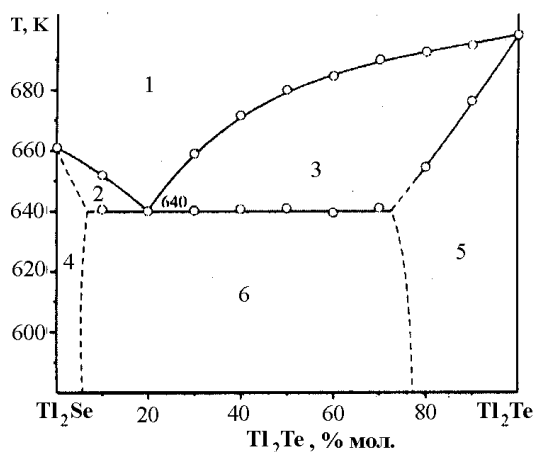


Рис. 1. Діаграма системи  $Tl_2Se-Tl_2Te$ : 1 —  $L$ ; 2 —  $L + Tl_2Se$ ; 3 —  $L - Tl_2Te$ ; 4 —  $Tl_2Se$ ; 5 —  $Tl_2Te$ ; 6 —  $Tl_2Se + Tl_2Te$ .

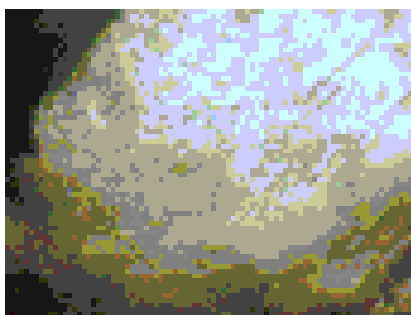


Рис. 2. Мікроструктура сплаву, що відповідає складу 20 % мол.  $Tl_2Te$ .

но просторову діаграму стану (рис. 3) та ізотермічний переріз (рис.4) системи  $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_2Te$ .

Квазіпотрійна система  $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_2Te$  утворюється трьома квазібінарними евтектичними системами:  $Tl_2S-Tl_2Se$  (73.5 % мол.  $Tl_2Se$ , 628 K [15]),  $Tl_2S-Tl_2Te$  (58 % мол.  $Tl_2Te$ , 610 K [15]) та  $Tl_2Se-Tl_2Te$  (20 % мол.  $Tl_2Te$ , 640 K) (рис. 3). Ліквідус системи  $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_2Te$  складається з трьох поверхонь первинної кристалізації:  $Tl_2S$  ( $A'-e_2-E-e_1-A'$ ),  $Tl_2Se$  ( $B'-e_1-E-e_3-B'$ ) та  $Tl_2Te$  ( $C'-e_3-E-e_2-C'$ ). Вони перетинаються вздовж ліній моноваріантних евтектичних рівноваг  $e_1-E$  (рівноважний процес  $L \leftrightarrow Tl_2S + Tl_2Se$ , 628—590 K),  $e_2-E$  (рівноважний процес  $L \leftrightarrow Tl_2S + Tl_2Te$ , 610—590 K) та  $e_3-E$  (рівноважний процес  $L \leftrightarrow Tl_2Se + Tl_2Te$ , 640—590 K), які сходяться у точці потрійної евтектики  $E$  на евтектичній площині  $a_3b_3c_3a_3$ . У точці потрійної

евтектики  $E$  ( $Tl_2S$ ,  $Tl_2Se$ ,  $Tl_2Te$  % мол., 590 K) проходить нонваріантний евтектичний процес  $L - Tl_2S + Tl_2Se + Tl_2Te$ .

Солідус системи утворюється трьома поверхнями закінчення кристалізації кристалів на основі  $Tl_2S$  ( $A'a_2a_3a_4A'$ ),  $Tl_2Se$  ( $B'b_2b_3b_4B'$ ),  $Tl_2Te$  ( $C'c_2c_3c_4C'$ ), трьох поверхонь закінчення сумісної кристалізації  $Tl_2S + Tl_2Se$  ( $a_4a_3b_3b_2e_1a_4$ ),  $Tl_2S + Tl_2Te$  ( $a_2a_3c_3c_4e_2a_2$ ),  $Tl_2Se + Tl_2Te$  ( $b_4b_3c_3c_2e_3b_4$ ), а також евтектичною площиною  $Tl_2S + Tl_2Se +$

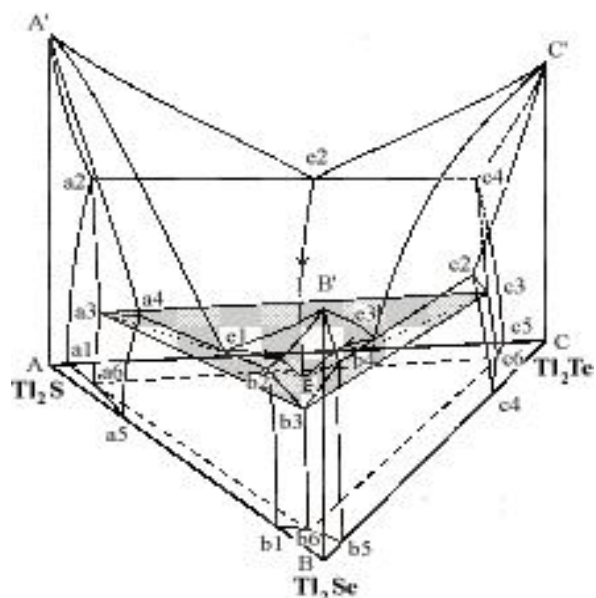


Рис. 3. Просторова діаграма стану системи  $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_2Te$ .

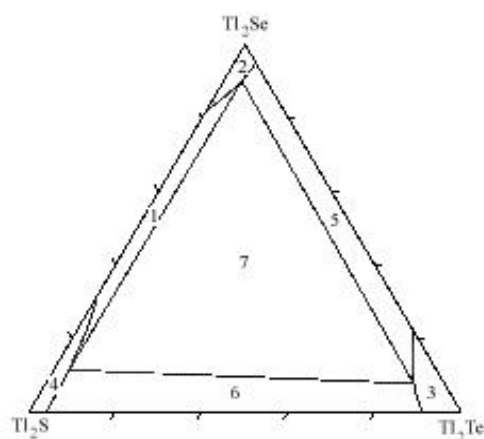


Рис. 4. Ізотермічний переріз (570 K) квазіпотрійної системи  $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_2Te$ : 1 —  $Tl_2S$ ; 2 —  $Tl_2Se$ ; 3 —  $Tl_2Te$ ; 4 —  $Tl_2S + Tl_2Se$ ; 5 —  $Tl_2Se + Tl_2Te$ ; 6 —  $Tl_2S + Tl_2Te$ ; 7 —  $Tl_2S - Tl_2Se - Tl_2Te$ .

+Tl<sub>2</sub>Te (*a3b3c3a3*). За температур, нижчих від температури потрійної евтектики (590 К), усі сплави знаходяться у твердому стані.

У квазіпотрійній системі Tl<sub>2</sub>S—Tl<sub>2</sub>Se—Tl<sub>2</sub>Te, при температурі 570 К, існують три граничні тверді розчини (рис. 4) на основі вихідних бінарних халькогенідів Tl<sub>2</sub>S (до 35 % мол. у системі Tl<sub>2</sub>S—Tl<sub>2</sub>Se та до 5 % мол. у системі Tl<sub>2</sub>S—Tl<sub>2</sub>Te), Tl<sub>2</sub>Se (менше 20 % мол. у системі Tl<sub>2</sub>S—Tl<sub>2</sub>Se і менше 10 % мол. у системі Tl<sub>2</sub>Se—Tl<sub>2</sub>Te) та Tl<sub>2</sub>Te (менше 9 % мол. у системі Tl<sub>2</sub>S—Tl<sub>2</sub>Te і більше 20 % мол. у системі Tl<sub>2</sub>Se—Tl<sub>2</sub>Te).

Аналізуючи кристалографічні дані сполук Tl<sub>2</sub>Se (ПГ *P4/ncc*) [1], Tl<sub>2</sub>Te (ПГ *I4/mcm*) [2] та враховуючи близьку хімічну природу, значну близькість іонних радіусів Se<sup>2-</sup> і Te<sup>2-</sup> [16], що можуть взаємозаміщуватися, можна було очікувати формування у системі Tl<sub>2</sub>Se—Tl<sub>2</sub>Te НРТР. Проте, як показали результати експериментальних досліджень, утворення НРТР між сполуками Tl<sub>2</sub>Se та Tl<sub>2</sub>Te не відбувається. Розрив розчинності можна пояснити структурними особливостями даних бінарних фаз. Кристалічні структури сполук Tl<sub>2</sub>Se та Tl<sub>2</sub>Te є ізотипними. Структурним мотивом обох є деформовані октаедри TlX<sub>6</sub> (X — Se, Te). Однак, якщо у випадку Tl<sub>2</sub>Te октаедри є симетрично деформовані (сплюснуті по осі *c*), то у Tl<sub>2</sub>Se ця деформація асиметрична і центральний іон дещо зміщений від центру, що, мабуть, пов'язано із стереоактивністю інертної електронної пари у селеніді талію (I).

**ВИСНОВКИ.** За результатами ДТА, РФА та МСА аналізів підтверджено належність перерізу Tl<sub>2</sub>Se—Tl<sub>2</sub>Te до евтектичного типу. Встановлено межі граничних твердих розчинів, уточнено хід моноваріантних кривих та координати нонваріантної евтектичної точки у квазіпотрійній системі Tl<sub>2</sub>S—Tl<sub>2</sub>Se—Tl<sub>2</sub>Te. Уперше побудовано ізотермічний переріз (570 К) та просторову діаграму стану квазіпотрійної системи Tl<sub>2</sub>S—Tl<sub>2</sub>Se—Tl<sub>2</sub>Te. Зроблено спробу обґрунтування розриву розчинності у квазібінарній системі Tl<sub>2</sub>Se—Tl<sub>2</sub>Te.

**РЕЗЮМЕ.** Методами дифференціального термічного (ДТА), рентгеновського фазового (РФА) і мікроструктурного (МСА) аналізів дослідван ха-

рактир физико-химического взаимодействия в квазитройной системе Tl<sub>2</sub>S—Tl<sub>2</sub>Se—Tl<sub>2</sub>Te. Впервые построено изотермическое сечение (570 К) и пространственная диаграмма состояния системы Tl<sub>2</sub>S—Tl<sub>2</sub>Se—Tl<sub>2</sub>Te. Установлено, что система Tl<sub>2</sub>Se—Tl<sub>2</sub>Te относится к эвтектическому типу.

**SUMMARY.** The physico-chemical interaction in the Tl<sub>2</sub>S—Tl<sub>2</sub>Se—Tl<sub>2</sub>Te quasiternary system was investigated by differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) and microstructure analysis (MSA). For the first time the isothermal section (570 K) and dimensional phase diagram of the Tl<sub>2</sub>S—Tl<sub>2</sub>Se—Tl<sub>2</sub>Te system was build. Established that the Tl<sub>2</sub>Se—Tl<sub>2</sub>Te system refer to the eutectic type.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Madelung O., Rossler U., Schulz M. Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I. -Landolt-Bornstein ser. Berlin: Springer, 1998. -Vol. III.
2. Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. // Materials Transactions. -2009. -**50**, № 7. -P. 1582—1585.
3. Kosuga A., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. // J. Appl. Phys. -2006. -**99**, № 6. -P. 063705 1—4.
4. Kurosaki K., Kosuga A., Muta H., Yamanaka S. // Materials Transactions. -2005. -**46**, № 7. -P. 1502—1505.
5. Guo Q., Chan M., Kuropatwa B. A., Kleinke H. // Chem. Mater. -2013. -**25**, № 20. -P. 4097—4104.
6. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C.R., Assoud A., Kleinke H. // Dalton Trans. -2011. -**40**, № 4. -P. 862—867.
7. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. // Укр. хім. журн. -2009. -**75**, № 2. -С. 89—91.
8. Малаховская-Росоха Т.А., Сабов М.Ю., Барчій И.Е., Переш Е.Ю. // Неорган. материалы. -2011. -**47**, № 7. -С. 784—786.
9. Asadov M.M., Babanly M.B., Kuliev A.A. // Azerb. Khim. Zh. -1977. -№ 2. -P. 94—96.
10. Мамедов А.Н., Асадов М.М., Кулиева С.А. // Неорган. материалы. -1989. -**34**, № 10. -С. 2709—2711.
11. Mucha I., Sztuba Z., Gaweł W. // J. Phase Equilibria. -2003. -**24**, № 2. -P. 147—150.
12. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. -М.: Металлургия, 1972.
13. Оболончик В.А. Селениды. -М.: Металлургия, 1972.
14. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Теллур и теллуриды. -М.: Наука, 1966.
15. Асадов М.М., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Неорган. материалы. -1977. -**13**, № 8. -С. 1520—1521.
16. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. -М.: Изд-во МГУ, 1987.
17. Барчій І.Є. // Укр. хім. журн. -2001. -**67**, № 11. -С. 18—23.