

УДК 546.683+546.817+546.22+546.23+544.015.3

Т.О.Малаховська, М.Й.Філеп, М.Ю.Сабов, І.Є.Барчій, Є.Ю.Переш, А.М.Соломон

КВАЗІБІНАРНІ ПЕРЕРІЗИ ТА ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ВЗАЄМОДІЇ В ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ Tl—Pb—Se(Te)

Проведено аналіз літературних даних щодо фізико-хімічної взаємодії у потрійних системах Tl—Pb—Se(Te) та виявлено ряд суперечностей у попередніх дослідженнях. Методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) здійснено триангуляцію потрійних систем Tl—Pb—Se(Te), підтверджено квазібінарність перерізів $Tl_2Se(Te)$ — $Tl_4PbSe_3(Te_3)$, TlSe—PbSe та вперше встановлено квазібінарність перерізів Pb— $Tl_4PbSe_3(Te_3)$, Tl— $Tl_4PbSe_3(Te_3)$ і Te— Tl_4PbTe_3 . Виконано порівняльний аналіз взаємодії у системах Tl—Pb—Se(Te).

ВСТУП. Бінарні халькогеніди Pb(Sn)X (X — Se, Te) та фази на їх основі є найбільш відомими середньотемпературними термоелектричними матеріалами [1]. Пошук матеріалів з ефективними показниками термоелектричної добротності Z_T можна здійснювати різними шляхами. Одним із них є дослідження нових систем, іншим — оптимізація властивостей існуючих матеріалів. У зв'язку з цим активізувалися роботи щодо модифікації класичних термоелектричних матеріалів шляхом легування PbSe(Te), зокрема елементарним талієм [2, 3]. Однак з точки зору фізико-хімічного аналізу багатокомпонентних систем висновки щодо фазового складу, типу та дефектності твердих розчинів зразків, що реалізуються на перерізі PbSe(Te)—Tl, без встановлення квазібінарних перерізів та вторинних потрійних систем є не повними.

Аналіз літературних даних свідчить, що вивчення фізико-хімічної взаємодії у потрійних системах Tl—Pb—Se (система I) та Tl—Pb—Te (система II) є незавершеним та містить ряд суперечностей. Так, вивчення системи I проводили без урахування існування тернарної фази Tl_4PbSe_3 [4], відповідно кількість квазібінарних перерізів повинна дорівнювати шести, а не двом, як стверджують автори роботи [4]. За результатами досліджень системи II [5, 6] зроблено висновки лише про квазібінарність перерізу PbTe— Tl_4PbTe_3 , але з огляду на конгруентний характер плавлення фаз Tl_2Te , PbTe та Tl_4PbTe_3 кількість квазібінарних перерізів повинна бути рівною п'яти. На квазібінарність перерізу Tl_2Te — Tl_4PbTe_3 вказують і останні дослідження [7]. Співставлення літературних даних щодо фазових

рівноваг у системах I і II показало невідповідність фазового складу точок у межах однієї потрійної системи [4, 6]. З огляду на сказане актуальним є більш детальне дослідження систем Tl—Pb—Se(Te), зокрема встановлення фазових полів у потрійних системах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Триангуляція, тобто розділення первинної системи на вторинні, представляє загальний метод фізико-хімічного аналізу [8, 9]. Вона здійснюється на основі літературних даних відносно бінарних і тернарних фаз, що утворюються у системі та проведенні експериментальних досліджень. Основною проблемою при триангуляції систем є вибір базових точок, оскільки фізико-хімічна взаємодія в системах є складною. Вимогами до фаз, які враховуються при здійсненні триангуляції, є стабільність в умовах проведення експерименту та наявність структурних даних, що є необхідним при встановленні фазового складу методом рентгенофазового аналізу (РФА).

Згідно з літературними даними, у досліджуваних потрійних системах утворюються чотири (I) та три (II) сполуки з конгруентним характером плавлення наступних складів: Tl_2Se (663 K), TlSe (603 K), PbSe (1354 K), Tl_4PbSe_3 (803 K) та Tl_2Te (688 K), PbTe (1187 K), Tl_4PbTe_3 (880 K) відповідно [7, 10–13]. Отже, згідно із загальноприйнятими правилами триангуляції [8, 9], у потрійних системах число квазібінарних перерізів складає шість (I) та п'ять (II) при умові, що в точках перетину не утворюються нові тернарні сполуки. За літературними даними, у системах наявні по два квазібінарні перерізи: Tl_2Se — Tl_4PbSe_3 і Tl_4PbSe_3 —PbSe (I) та Tl_2Te — Tl_4PbTe_3 і Tl_4PbTe_3

—PbTe (II) [7, 12]. Враховуючи це, квазібінарними будуть також перерізи TlSe—Tl₄PbSe₃ (I) та Te—Tl₄PbTe₃ (II), які не перетинаються іншими перерізами на основі фаз з конгруентним характером плавлення (рис. 1).

Оскільки при вивченні фізико-хімічної взаємодії в системі TlSe—PbSe [14], як квазібінарного перерізу потрійної системи Tl—Pb—Se, не враховувалося існування тернарної сполуки Tl₄PbSe₃, то квазібінарність даного перерізу вимагала додаткового підтвердження. Квазібінарність інших перерізів досліджуваних потрійних систем потребувала експериментального встановлення.

Проведена за літературними даними триангуляція систем I та II показала, що для експери-

ментального встановлення квазібінарності всіх перерізів та встановлення вторинних систем необхідно здійснити синтез і фазовий аналіз мінімум двох зразків (I) та одного (II): точки 1, 4 та 2'. Нижче наводимо експериментальні точки для визначення квазібінарних перерізів потрійних систем Tl—Pb—Se(Te):

Tl—Pb—Se			Tl—Pb—Te		
1	Tl—PbSe	Pb—Tl ₂ Se	1'	PbTe—Tl	Pb—Tl ₄ PbTe ₃
2	Tl—PbSe	Pb—Tl ₄ PbSe ₃	2'	Tl—PbTe	Pb—Tl ₂ Te
3	Tl—Tl ₄ PbSe ₃	Pb—Tl ₂ Se	3'	Tl—Tl ₄ PbTe ₃	Pb—Tl ₂ Te
4	Se—Tl ₄ PbSe ₃	TlSe—PbSe			

Кристалографічні параметри сполук з конгруентним характером плавлення систем Tl—Pb—Se(Te)

Сполука	ПГ	Z	a	c	Література
			Å		
Tl ₂ Se	P4/ncc	10	8.52	12.68	15
TlSe	I4/mcm	4	8.02	7.00	16
PbSe	Fm3m	4	6.120	—	17
Tl ₄ PbSe ₃	P4/ncc	4	8.5346	12.6871	18
Tl ₂ Te	I4/mcm	4	8.931	12.609	19
PbTe	Fm3m	4	6.461	—	17
Tl ₄ PbTe ₃	I4/mcm	4	8.8412	13.0563	20

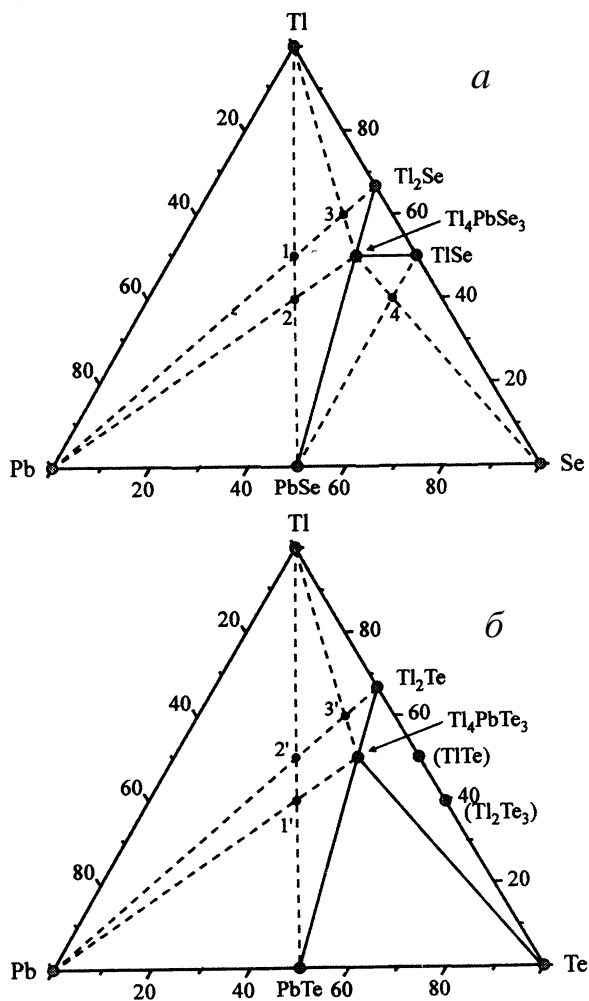


Рис. 1. Можливі квазібінарні перерізи систем Tl—Pb—Se (а) і Tl—Pb—Te (б).

Складність встановлення фазового складу зразків методом РФА пов'язана з формуванням у потрійних системах Tl—Pb—Se(Te) ізоструктурних фаз, що кристалізуються в тетрагональній сингонії з близькими параметрами ґраток (таблиця). Це вимагало збільшення кількості експериментальних зразків у системах до чотирьох (I) та трьох (II), що знаходяться на перетині відповідних перерізів.

Сплави систем Tl—Pb—Se(Te) здійснювали прямим одотемпературним методом з елементарних компонентів (талій марки Tl-000, свинець ОВЧ-000, селен ос.ч. 17-3, телур ТВ-4) та попередньо одержаних бінарних і тернарних сполук. Вихідні компоненти вибрані таким чином, щоб уникнути використання тугоплавких речовин, оскільки це приводить до неповного проходження хімічної взаємодії і некоректних даних.

Вихідні речовини компонували з точністю до $1 \cdot 10^{-3}$ г на аналітичних терезах AD-200. Необхід-

ні кількості компонентів поміщали у кварцеві ампули, вакуумували до 0.13 Па і запаювали. Режим синтезу підбирали на основі попередніх експериментальних даних. Нагрів проводили зі швидкістю 50 К/год до максимальної температури синтезу 850 (I) та 930 К (II) і витримували протягом 24 год. Всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися у розплавленому стані, що забезпечувало повноту проходження хімічної взаємодії. Для приведення сплавів у рівноважний стан при температурі 433 К протягом 168 год здійснювали гомогенізуючий відпал з наступним загартуванням у льодяній воді.

Отримані сплави досліджували методами диференційного термічного (ДТА) (хромель-алюмелеві термопари) та рентгенофазового (ДТА) (ДРОН-4.07, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) аналізів.

Співставлення дифрактограм точок 1 (I) та 2' (II) із розрахованими за літературними даними для Tl, Pb, Tl_4PbSe_3 та Tl_4PbTe_3 свідчить про наявність рефлексів трьох фаз: Tl_4PbSe_3 , Tl і Pb (точка 1) та Tl, Pb та Tl_4PbTe_3 (точка 2') відповідно, що свідчить про неквазібінарність обох перерізів, на перетині яких знаходяться точки.

Співставлення експериментальних дифрактограм зразків, які відповідають складам точок 2–4 (I) та 1', 3' (II), із розрахованими за літературними даними дифрактограмами для простих, бінарних та тернарних сполук Tl, Pb, Se, Tl_2Se , TlSe , Tl_2Te , PbSe, PbTe, Tl_4PbSe_3 і Tl_4PbTe_3 показало квазібінарність перерізів Pb— Tl_4PbSe_3 (точка 2), Tl— Tl_4PbSe_3 (точка 3), TlSe —PbSe (точка 4) та Pb— Tl_4PbTe_3 (точка 1'), Tl— Tl_4PbTe_3 (точка 3') у системах I та II відповідно.

Таким чином, встановлено, що квазібінарні перерізи поділяють загальні потрійні системи Tl—Pb—Se(Te) на вторинні квазіпотрійні: Tl— $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$ —Pb, $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$ —PbSe(Te)—Pb, Tl— $\text{Tl}_2\text{Se}(\text{Te})$ — $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$, TlSe —Se—PbSe, Tl_4PbSe_3 — TlSe —PbSe, Tl_2Se — TlSe — Tl_4PbSe_3 , Te— Tl_2Te — Tl_4PbTe_3 та Tl_4PbTe_3 —PbTe—Te (рис. 2).

У системах I та II присутня лише одна тернарна фаза $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$, яка утворюється на квазібінарних перерізах $\text{Tl}_2\text{Se}(\text{Te})$ — $\text{Tl}_4\text{PbSe}_3(\text{Te}_3)$. Дані перерізи умовно поділяють концентраційні трикутники систем I та II на дві частини: ліву Tl— $\text{Tl}_2\text{Se}(\text{Te})$ —PbSe(Te)—Pb та праву $\text{Tl}_2\text{Se}(\text{Te})$ —Se(Te)—PbSe(Te). Ліва частина систем I та II є подібною і характеризується тим, що в даних вторинних системах відсутні проміжні бі-

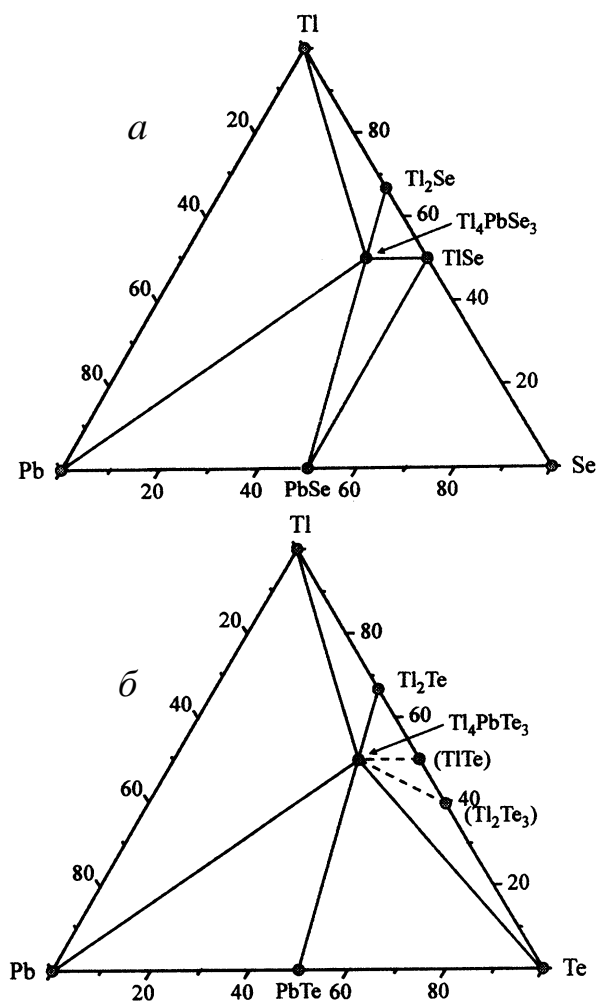


Рис. 2. Квазібінарні перерізи систем Tl—Pb—Se (а) і Tl—Pb—Te (б).

нарні фази (рис. 2). Тому всі квазібінарні перерізи утворюються за участю тернарних фаз та елементарних компонентів.

Наявність проміжних бінарних фаз (TlSe , TlTe , Tl_2Te_3) у вторинних системах $\text{Tl}_2\text{Se}(\text{Te})$ —Se(Te)—PbSe(Te) (права частина) ускладнює фізико-хімічну взаємодію. Існування конгруентної фази TlSe у селенвмісній системі (рис. 2,а) спричиняє появу двох квазібінарних перерізів та їх розподіл таким чином, що один із них існує без участі тернарної фази (TlSe —PbSe). В той же час у телурвмісній системі (рис. 2,б) є лише один квазібінарний переріз, що існує за участю тернарної фази Tl_4PbTe_3 (Te— Tl_4PbTe_3). У вторинній квазіпотрійній системі Te— Tl_2Te — Tl_4PbTe_3 реалізуються частково квазібінарні перерізи на ос-

нові фаз з інкогруентним характером плавлення ($TlTe-Tl_4PbTe_3$, $Tl_2Te_3-Tl_4PbTe_3$). Крім того, доведено неквазібінарність перерізів $Tl-PbSe(Te)$.

РЕЗЮМЕ. Проведен аналіз літературних даних относительно физико-химического взаимодействия в тройных системах $Tl-Pb-Se(Te)$ и обнаружен ряд противоречий предыдущих исследований. Методом рентгеновского фазового анализа (РФА) осуществлена триангуляция тройных систем $Tl-Pb-Se(Te)$, подтверждена квазибинарность разрезов $Tl_2Se(Te)-Tl_4PbSe_3(Te_3)$, $TlSe-PbSe$ и впервые установлена квазибинарность разрезов $Pb-Tl_4PbSe_3(Te_3)$, $Tl-Tl_4PbSe_3(Te_3)$ и $Te-Tl_4PbTe_3$. Выполнен сравнительный анализ взаимодействия в системах $Tl-Pb-Se(Te)$.

SUMMARY. The analysis of literature data for the physico-chemical interaction in ternary systems $Tl-Pb-Se(Te)$ was performed and a few controversies in previous investigations was found. Using the XRD method the triangulation of ternary systems $Tl-Pb-Se(Te)$ was made, the quasibinarity of $Tl_2Se(Te)-Tl_4PbSe_3(Te_3)$, $TlSe-PbSe$ sections were confirmed and the first time the quasibinarity of $Pb-Tl_4PbSe_3(Te_3)$, $Tl-Tl_4PbSe_3(Te_3)$ and $Te-Tl_4PbTe_3$ sections were established. The comparative analysis of the interaction in systems $Tl-Pb-Se(Te)$ was performed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение. -СПб.: Изд-во "Технолит", 2008.
2. Латыпов З.М., Файзуллина Н.Р. // Журн. неорган. химии. -1978. -**23**, № 1. -С. 253—254.
3. Берг Л.Г., Латыпов З.М. // Неорган. материалы. -1970. -**6**, № 10. -С. 1804—1806.
4. Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Там же. -1980. -**16**, № 9. -С. 1519—1521.

5. Берг Л.Г., Латыпов З.М., Четкин Р.М. // Докл. АН СССР. -1969. -**185**, № 2. -С. 335—337.
6. Берг Л.Г., Латыпов З.М. // Неорган. материалы. -1977. -**13**, № 9. -С. 1596—1599.
7. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.С., Переши Є.Ю. // Наук. вісн. Ужгород. націон. ун-ту. -2008. -Вип. 19. Сер. Хімія. -С. 8—10.
8. Барчій І.С., Переши Є.Ю., Різак М.В., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги: Навчальний посібник. -Ужгород: ВАТ Вид-во "Закарпаття", 2003.
9. Захаров М.А. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами. -М: Металлургия, 1985.
10. Туркина Е.Ю., Орлова Г.М. Журн. неорган. химии. -1983. -**28**, № 5. -С. 1351—1353.
11. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. -М.: Металлургиздат, 1962.
12. Малаховская-Росоха Т.А., Сабов М.Ю., Барчій І.С., Переши Є.Ю. // Неорган. материалы. -2011. -**47**, № 7. -С. 784—786.
13. Виноградова Г.В. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. -М.: Наука, 1984.
14. Латыпов З.М., Файзуллина Н.Р., Аббасова Э.И. // Неорган. материалы. -1976. -**12**, №.9. -С. 1671—1673.
15. Стасова М.М., Вайнштейн Б.К. Кристаллография. -1950. -**3**, № 2. -С. 141—147.
16. Ketelaar J., Hart W.H., Polder D. Kristallchemie. -1977. -S. 144.
17. Noda Y., Ohba S., Sato S., Saito Y. Acta Crystallographica. -1983. -**312**. -P. 317.
18. Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Peresh E.Yu. et al. // Chem. Met. Alloys. -2009. -**2**. -P. 15—17.
19. Ман Л.И., Иمامов Р.М., Пинскер З.Г. Кристаллография. -1971. -**16**, № 1. -С. 122—126.
20. Bradtmoeller S., Boettcher P.Z. // Anorg. Allg. Chem. -1993. -S. 1155—1160.
21. Piermarini G.J., Weir C.E. // J. Res. National Bureau of Standards. Section A: Physics and Chemistry. -1962. -**66**. -P. 325—331.
22. Mao H.K., Wu Y., Shu J.F. et al. // Solid State Commun. -1990. -**74**(9). -P. 1027—1029.
23. Cherin P., Unger P. // Inorg. Chem. -1967. -**6**. -P. 1589—1591.