

УДК 546.541

ТРИАНГУЛЯЦІЯ СИСТЕМИ Тl – Тl(Zr) – S**Сабов М.Ю., Севрюков Д.В., Малаховська Т.О., Переш Є.Ю.***Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46*

Дослідження термоелектричних властивостей монокристалічних зрізів Tl_4TiS_4 та Tl_4ZrS_4 , що проведені на кафедрі за останні роки, показали на їх перспективність використання в якості робочих елементів для середньотемпературних перетворювачів теплової енергії [1,2].

На сьогодні у потрійних системах Тl–Тl(Zr)–S, вивченими є лише перерізи Tl_2S – $Ti(Zr)S_2$ [2,3]. Систематичне ж дослідження фазових рівноваг в системах Тl–Тl(Zr)–S не здійснювалося.

Першим етапом при вивченні фазових діаграм тернарних систем є проведення їх триангуляції з метою виявлення квазібінарних перерізів та вторинних потрійних систем і, при необхідності, розробки плану експериментального вивчення системи. Триангуляція, тобто розділення первинної системи на вторинні, представляє загальний метод фізико-хімічного аналізу, систематично розроблений ще М.С. Курнаковим зі співробітниками [4,5]. Вона здійснюється на основі літературних даних відносно бінарних і тернарних фаз, які утворюються у системі. Основною проблемою при триангуляції досліджуваних нами систем є вибір базових точок, оскільки фізико-хімічна взаємодія у бінарних системах є складною.

Система Тl(Zr)–S. Детальний аналіз експериментальних літературних даних стосовно систем Тl(Zr)–S [6–12] вказує на те, що реально в цих системах існують наступні фази: Tl_6S , Tl_3S , Tl_2S , TlS , Tl_4S_5 , TlS_2 , TlS_3 (система Тl–S) та Zr_9S_2 , Zr_2S , ZrS , ZrS_2 , ZrS_3 (система Zr–S).

Система Тl–S. Літературні дані про кількість і стійкість сульфідів талію досить

суперечливі. Детально вони узагальнені в монографіях [13,14], згідно яких у цій системі утворюються наступні сульфід талію: Tl_2S , Tl_4S_3 , TlS , TlS_2 , Tl_2S_3 , Tl_2S_5 , Tl_8S_7 , Tl_3S_2 . Найбільш обґрунтованими видаються результати останнього систематичного дослідження системи Тl–S [15]. Згідно цих даних в системі утворюються наступні сполуки: Tl_2S – плавиться конгруентно (728 К), Tl_4S_3 , TlS , Tl_2S_3 та Tl_2S_5 – розкладаються перитектично (573, 503, 373 та 393 К відповідно).

Дані про характер взаємодії в системах Тl–Тl(Zr) у літературі відсутні.

Стосовно потрійних систем Тl–Тl(Zr)–S слід відмітити, що в літературі [2,3] є дані тільки про тернарні сполуки, що знаходяться на перерізах Tl_2S – $Ti(Zr)S_2$, а саме: $Tl_4Ti(Zr)S_4$, $Tl_2Ti(Zr)S_3$ та $Tl_2Ti_2(Zr_2)S_5$. Крім того, є відомості про кристалічну структуру ще двох тернарних титанових фаз Tl_2TiS_4 та $TlTi_5S_8$ [16, 17].

Експериментальне встановлення квазібінарності здійснюється за правилом Гютлера. Згідно нього, за умови, що на перетині двох перерізів не утворюється тернарна сполука, квазібінарним є лише один із них і для його виявлення синтезують взірець складу, що відповідає точці перетину перерізів, а потім фазовим аналізом встановлюють фази якого перерізу наявні у зрізці. Вимогами до фаз, що враховуються при здійсненні триангуляції є: стабільність в умовах проведення експерименту та наявність структурних даних, що є необхідним при встановленні фазового складу методом рентгенівського фазового аналізу. З огляду на сказане, а також враховуючи те, що попередні експериментальні дані по синтезу

бінарних та тернарних фаз досліджуваних систем показали недоцільність використання максимальних температур синтезу менших за 1173 К, при триангуляції систем Тl–Ti(Zr)–S можна не враховувати наступні фази:

По-перше, фази складу $Ti(Zr)S_3$, оскільки вони розкладаються на дисульфіді і елементарну сірку при температурах вище 873 К. По-друге, за даної максимальної температури синтезу із сульфідів талію стабільною є лише фаза складу Tl_2S , тому всіма іншими при проведенні триангуляції можна нехтувати. По-третє, із потрійних сполук при триангуляції в першу чергу нами враховані ті, кристалічна структура яких відома: (Tl_4TiS_4 – кристалізується в моноклінній сингонії і плавиться конгруентно при 798 К [18], Tl_2TiS_4 – кристалізується у орторомбічній сингонії [16], а $TlTi_5S_8$ – у моноклінній [17]). Сюди ж можна віднести і Tl_4ZrS_4 , структура якої не відома, однак яка плавиться конгруентно і для якої отримано якісну дифрактограму монокристалічних взірців, що дає змогу її ідентифікувати.

Отже, при триангуляції системи Тl–Ti–S нами враховані наступні фази складу: Ti_6S , Ti_3S , Ti_2S , TiS , Ti_4S_5 , TiS_2 , Tl_2S , Tl_4TiS_4 , Tl_2TiS_4 , та $TlTi_5S_8$, а для системи Тl–Zr–S складу: Tl_4ZrS_4 , Zr_9S_2 , Zr_2S , ZrS , ZrS_2 та Tl_2S .

Триангуляція систем проводилася згідно загальноприйнятих правил [4,5]. Кількість квазібінарних перерізів, при умові відсутності нових тернарних фаз в системах, розрахована за формулою:

$$R = S_2 + 3S_3 \quad [4]$$

де R – кількість квазібінарних перерізів;

S_2 – кількість бінарних сполук;

S_3 – кількість тернарних сполук.

і складає 16 (для системи Тl–Ti–S) та 8 (для системи Тl–Zr–S). Зазначимо також, що всі потрійні сполуки розглядаються як індивідуальні фази тернарної системи, а не такі, що формуються на відповідних квазібінарних перерізах.

Фізико-хімічна взаємодія в системі Тl–Ti–S більш складна, ніж у аналогічній цирконієвій за рахунок наявності трьох тернарних сполук. Однак в обох системах наявні перерізи, квазібінарність яких не

потребує експериментального підтвердження. Це 3 перерізи у системі Тl–Zr–S: Tl_4ZrS_4 –S, Tl_2S – Tl_4ZrS_4 та Tl_4ZrS_4 – ZrS_2 (рис.1); та 5 перерізів у системі Тl–Ti–S: Tl_2TiS_4 –S, Tl_2TiS_4 – Tl_4TiS_4 , Tl_2S – Tl_4TiS_4 , $TlTi_5S_8$ – Ti_4S_5 та $TlTi_5S_8$ – TiS_2 (рис.2).

Щодо системи Тl–Zr–S то експериментальним вивченням фазового складу взірця Tl_4TiS_2 встановлюється квазібінарність одного із двох перерізів: Tl_2S –Zr чи Тl–ZrS₂. За умови квазібінарності переріза Тl–ZrS₂ (рис.1(в)) встановлюється квазібінарність всіх перерізів тернарної системи, якщо ж квазібінарним виявиться переріз Tl_2S –Zr (рис.1(б)), то необхідно дослідити ще одну точку, що лежить на перетині перерізів Tl_4ZrS_4 –ZrS та Tl_2S –Zr, складу Tl_2ZrS_2 . Фазовий аналіз даної точки має дати відповідь на питання про квазібінарність трьох систем на основі Tl_4ZrS_4 або Tl_2S .

Для експериментального встановлення квазібінарності перерізів у системі Тl–Ti–S необхідно більше експериментальних точок (рис.2). На першому етапі треба здійснити синтез і фазовий аналіз двох точок Tl_4TiS_5 та Tl_4TiS_2 , що лежать на перетині перерізів Tl_2TiS_4 – Tl_2S , S– Tl_4TiS_4 та Tl_2S –Ti, TiS_2 –Tl, відповідно. За умови квазібінарності перерізу TiS_2 –Tl досліджується лише одна точка складу $Tl_5Ti_3S_4$, для встановлення квазібінарності ще чотирьох перерізів (на основі талію або $TlTi_5S_8$). Якщо ж квазібінарним виявиться переріз Tl_2S –Ti, то необхідно дослідити спочатку точку (2) складу $TlTi_6S_8$, що лежить на перетині перерізів Tl_2S – Ti_4S_5 , $TlTi_5S_8$ –Ti і в залежності від їх квазібінарності здійснювати синтез і фазовий аналіз в точках (3) і (4) відповідно. У випадку підтвердження квазібінарності перерізу Tl_2S – Ti_4S_5 квазібінарними будуть також перерізи Tl_2S –Ti, Tl_2S – Ti_6S , Tl_2S – Ti_3S , Tl_2S – Ti_2S , Tl_2S –TiS, Tl_2S – Ti_4S_5 (рис.4), якщо ж квазібінарним виявиться переріз $TlTi_5S_8$ –Ti, то квазібінарними будуть перерізи $TlTi_5S_8$ –Ti, $TlTi_5S_8$ – Ti_6S , $TlTi_5S_8$ – Ti_3S , $TlTi_5S_8$ – Ti_2S , $TlTi_5S_8$ –TiS.

Здійснивши синтез і фазовий аналіз точки (3) складу $Tl_8Ti_6S_{13}$, з'ясуємо який з перерізів Tl_4TiS_4 – Ti_4S_5 чи Tl_2S – $TlTi_5S_8$ є квазібінарним. У будь-якому з цих випадків наступною точкою для дослідження є точка

(6) складу $Tl_2Ti_{10}S_{21}$; в першому випадку квазібінарними будуть перерізи $Tl_2TiS_4-TiS_2$ і $Tl_4TiS_4-TlTi_5S_8$ (за умови квазібінарності перерізу $Tl_4TiS_4-TiS_2$) або переріз $Tl_2TiS_4-TlTi_5S_8$ (за умови квазібінарності перерізу $TlTi_5S_8-S$). Для цього випадку необхідно дослідити останню точку (8) складу $Tl_{34}Ti_{113}S_{188}$, що лежить на перетині перерізів $Tl_4TiS_4-TlTi_5S_8$ і $Tl_2TiS_4-TiS_2$; у другому випадку однозначно квазібінарним виявляється переріз $Tl_4TiS_4-TlTi_5S_8$. Дослідженням точки (6) встановлюється квазібінарність перерізу $Tl_2TiS_4-TlTi_5S_8$ (за умови квазібінарності перерізу $TlTi_5S_8-S$), або перерізу $Tl_2TiS_4-TiS_2$ (за умови квазібінарності перерізу $Tl_4TiS_4-TiS_2$).

Здійснивши синтез і фазовий аналіз точки (4) складу $TlTiS_2$, з'ясуємо який з перерізів Tl_2TiS_4-Ti чи $Tl_2S-TlTi_5S_8$ є квазібінарним. У першому випадку,

наступною для дослідження є точка (7) складу $TlTi_5S_{11}$, що лежить на перетині перерізів $TlTi_5S_8-S$ і $Tl_2TiS_4-TiS_2$, в другому випадку наступною для дослідження є точка (6). У першому випадку однозначно квазібінарними будуть перерізи Tl_4TiS_4-Ti і $Tl_2TiS_4-TlTi_5S_8$. При цьому необхідно встановити квазібінарність одного з двох перерізів, що перетинаються в точці (7). У другому випадку однозначно квазібінарним буде переріз $Tl_4TiS_4-TlTi_5S_8$ і при цьому необхідно встановити квазібінарність одного з двох перерізів, що перетинаються в точці (6). Якщо при дослідженні точки (6) квазібінарним виявиться, переріз $Tl_4TiS_4-TiS_2$, то і переріз $Tl_2TiS_4-TiS_2$ також буде квазібінарним. Відповідно цьому, якщо квазібінарним є переріз $TlTi_5S_8-S$, то і переріз $Tl_2TiS_4-TlTi_5S_8$ також буде квазібінарним.

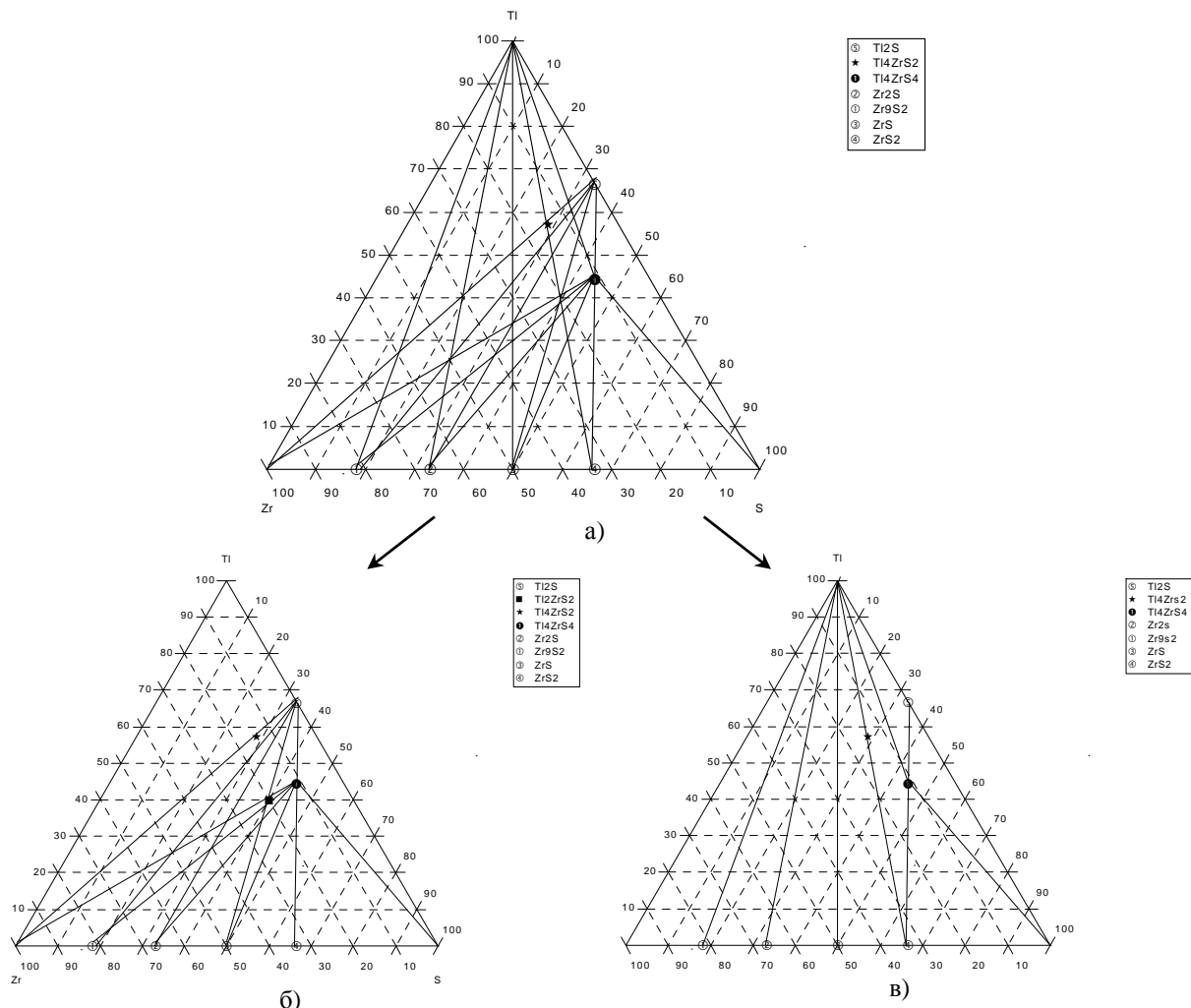


Рис. 1. Всі можливі квазібінарні перерізи системи Tl-Zr-S(a) та за умов квазібінарності перерізу Tl_2S-Zr (б) і $Tl-ZrS_2$ (в)

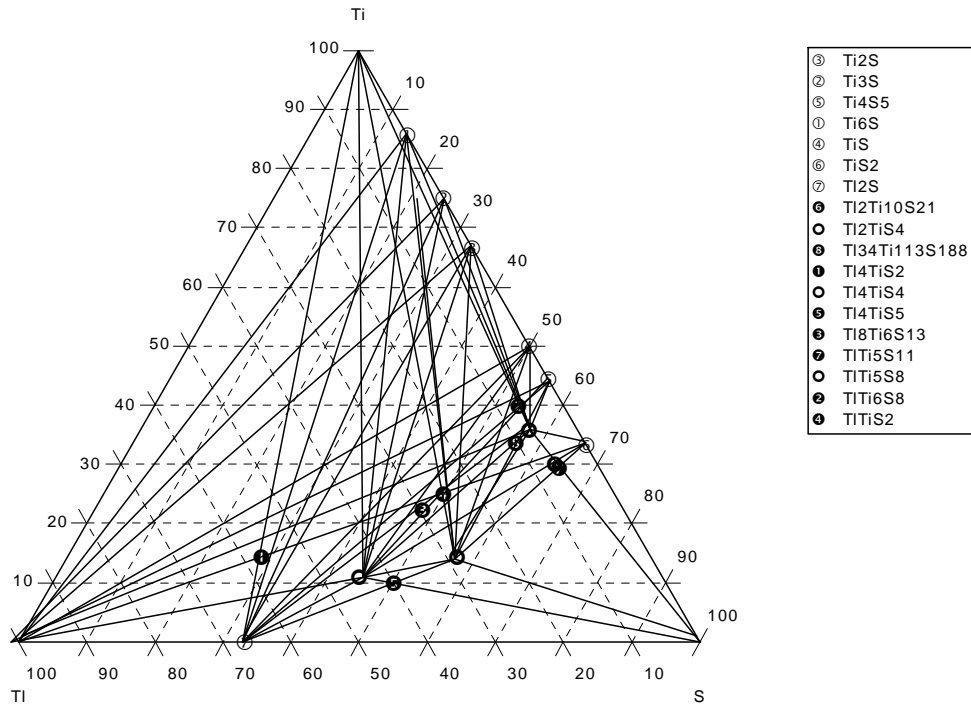


Рис.2. Можливі квазібінарні перерізи системи Ti-Ti-S

Tl₄TiS₂ (1)							
Tl ₂ S-Ti				Ti-TiS ₂			
TiTi₆S₈(2)				Tl₅Ti₃₂S₄₀			
Tl ₂ S-Ti ₄ S ₅			TiTi ₅ S ₈ -Ti			Tl ₂ S-Ti ₄ S ₅	TiTi ₅ S ₈ -Ti
Tl₈Ti₆S₁₃(3)			TiTiS₂(4)				
Tl ₄ TiS ₄ -Ti ₄ S ₅		Tl ₂ S-TiTi ₅ S ₈		Tl ₂ TiS ₄ -Ti		Tl ₂ S-TiTi ₅ S ₈	
Tl₂Ti₁₀S₂₁(6)		Tl₂Ti₁₀S₂₁(6)		TiTi₅S₁₁(7)		Tl₂Ti₁₀S₂₁(6)	
Tl ₄ TiS ₄ -TiS ₂	TiTi ₅ S ₈ -S		Tl ₄ TiS ₄ -TiS ₂	TiTi ₅ S ₈ -S		Tl ₄ TiS ₄ -TiS ₂	TiTi ₅ S ₈ -S
Tl₃₄Ti₁₁₃S₁₈₈(8)							
Tl ₄ TiS ₄ -S		TiTi ₅ S ₈ -S					
Tl ₂ S-Tl ₂ TiS ₄		TiTi ₅ S ₈ -S					

Рис.3. Схема експериментального дослідження системи Ti-Ti-S

Таким чином, проведена нами на основі літературних даних триангуляція систем $Tl - Ti(Zr) - S$ показала, що для експериментального встановлення квазібінарності перерізів у наведених системах необхідно здійснити синтез і фазовий аналіз максимум 2 (система $Tl - Zr - S$) та 8 (система $Tl - Ti - S$) взірців. Розроблено експериментальний план вивчення фазових рівноваг у даних системах.

ЛІТЕРАТУРА

- Betsa V.V., Galagovetz I.V., Szabo M.Yu., Barchij I.J., Peresh E.Yu., Popik Yu.V. The Influence of Electron Processes at Adsorption on the Thermoelectric Properties of Tl_4TiS_4 Single Crystals // Europhysics Conference, 25-28 July 2000, Uzhgorod, Elementary Processes in Atomic Systems, Abstracts, P.84.
- Сабов М.Ю., Барчий І.Є., Переш Є.Ю. Фазові рівноваги в системах $Tl_2S(Se,Te) - ZrS_2(Se_2,Te_2)$ // Укр.хім.журнал. - 1998. - Т.64, №3-4. - С.18-21.
- Барчий І.Є., Лазарев В.Б., Переш Є.Ю. Фазові рівноваги в системах $Tl_2S(Se) - TiS_2(Se_2)$ // ЖНХ.- 1987.- т.32, №7.- с. 1786-1788.
- Уфимцев В.Б., Лобанов А.А. Гетерогенні рівноваги в технології напівпровідникових матеріалів. - М.: Металлургия, 1981. - 216 с.
- Барчий І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги Ужгород.-ВАТ "Вид-во "Закарпаття", 2003.- 212с.
- Hahn H., Harder V. Zur Kristallstruktur der Titansulfide // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.- 1956.- Bd.288.- S.241-256.
- Hahn H., Ness P. Über des System Zirkon-Schwefel // Z. anorg. allg. Chem. - 1959. - Bd.302, N3-4. - S.136-154.
- McTaggart F.K., Wadsley A.D. The Sulphides, Selenides and Tellurides of Titanium, Zirconium, Hafnium and Thorium. I Preparation and Characterization // Austral. J. Chem. - 1958. - V.11, №4. - P.445 - 457.
- Franzen H.F. On the Bonding of S, Se and Te in Transition Metal // Mater. Res. Bull. - 1967. - V.2. - P.1087-1092.
- F.Jellinek. Sulfides of the transition metals of groups IV, V and VI // Arkiv för Kemi. - 1962. - Bd.20, N36. - P.447-480.
- Hahn H., Harder B., Mutschke U., and Ness P. Über Subchalkogenidphasen des Titans, Zirkons // Z. anorg. allg. Chem. - 1957. - Bd.292. - S.82-91.
- Даграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: - под ред. Н.П.Лякишева.-М.:Машиностроение.- Т.3.-кн.2.-448 с.
- Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды.- М.: металлургия.- 1972.- 304 с.
- Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднева Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе.- М.: Наука, 1975.- 220с.
- Kabre S., Guitlard M., Fhahaut S. Sur le diagramme de phases du system thallium - soufre // C.R. Acad. Sci. Paris.- 1974.- Т.С278, №16.- P. 1043-1046.
- Klepp K.O. Darstellung und Kristallstruktur von Tl_2TiS_4 : Ein Perthititanat(IV) Mit (TiS_4^{2-}) - Ketten // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie.- 1985.-Bd.40.- S.229-234.
- Quint R, Boller H. On the crystal chemistry of hollandite-like phases with TlV_5S_8 structure: The crystal structures of $Tl_xTi_5S_8$, $Tl_xV_5S_8$ and $TlCr_5S_8$ // Materials Research Bulletin. 1987. - V.22. - P. 1499-1504.
- Klepp K.O., Eulenberger G. Darstellung und Kristallstruktur von Tl_4TiS_4 , Tl_4SnS_4 und Tl_4TiSe_4 // Z. Naturforsch. - 1984. - Bd.39b. - S.705-712.

TRIANGULATION OF THE $Tl - Ti(Zr) - S$ SYSTEMS

Sabov M.Yu., Sevryukov D.V., Malakhovska T.O., Persh E.Yu.

The triangulation of the $Tl - Ti(Zr) - S$ systems carried out according to the literature data. Established that it's necessary maximally 2 ($Tl - Zr - S$ system) and 8 ($Tl - Ti - S$ system) experimental points investigate to establishing the quasibinaries of this systems.