

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 Те-вмісних вони є симетрично деформовані (сплюснуті по осі с), 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

- Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. – 2008. – т. 77, № 1. – С. 3-20.
- Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // Успехи физических наук. – 2010. – т. 180, № 8. – С. 821-838.
- G. Jeffrey Snyder, Eric S. Toberer Complex thermoelectric materials // Nature Mater. – 2008. – Vol. 7. – P. 105-114.
- 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.
- 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.
- 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.
- Малаховская-Росоха Т.А., Сабов М.Ю., Барчій И.Е., Переш Е.Ю.. Фазовые равновесия в системе  $Tl_2Se-PbSe$ , выращивание и свойства монокристаллов  $Tl_4PbSe_3$  // Неорганические материалы. – 2011. – т. 47, № 7. – С. 784-786.
- 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.
- Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.