

УДК 544.016.2:(546.683+546.812+546.221+546.23)

## ВСТАНОВЛЕННЯ КВАЗІБІНАРНИХ ПЕРЕРІЗІВ КОНЦЕНТРАЦІЙНОЇ ПЛОЩИНИ $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$

Філеп М.Й.<sup>1</sup>, Сабов М.Ю.<sup>1</sup>, Барчій І.Є.<sup>1</sup>, Соломон А.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, хімічний факультет, вул. Підгірна, 46,  
м. Ужгород, 88000

<sup>2</sup>Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21,  
м. Ужгород, 88017

Розвиток сучасної промисловості та новітні технології потребують нових та більш ефективних термоелектричних матеріалів [1].

Основними матеріалами, які використовуються у сучасних термоелектричних елементах є  $PbTe$ ,  $Bi_2Te_3$ , (леговані  $Sn$ ,  $Sb$ ,  $In$ ,  $Se$  та різні за складом композиційні матеріали на їх основі (граничні та необмежені тверді розчини)[2].

Перспективними матеріалами є тернарні халькогеніди  $Sn$ ,  $Pb$  та  $Tl$ , що кристалізуються у структурному типі  $Cr_5B_3$ . До них належать і сполуки типу  $Tl_4XY_3$  ( $X-Sn, Pb$ ;  $Y-S, Se, Te$ ). Серед даних сполук найвищими значеннями термоелектричної добротності володіють  $Tl_4SnS_3$  та  $Tl_4SnSe_3$  [3]. Їх ізоструктурність та близькість параметрів елементарної ґратки [3] вказує на можливість формування широких областей твердих розчинів між ними. Практичний інтерес також можуть викликати і евтектичні суміші на їх основі.

Переріз  $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$  реалізується у четверній системі  $Tl-Sn-S-Se$  у концентраційній площині  $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$  (рис.1.).

Дана площина характеризується наявністю чотирьох тернарних фаз:  $Tl_4SnSe_3$  володіє конгруентним характером плавлення,  $Tl_4SnS_3$  ( $L+Tl_2S \leftrightarrow Tl_4SnS_3$ , 626 K) та  $Tl_2Sn_2S_3$  ( $L+nTm-SnS \leftrightarrow Tl_2Sn_2S_3$ , 679 K) – інконгруентним, а  $Tl_2Sn_2Se_3$  твердофазно розкладається ( $Tl_2Sn_2Se_3 \leftrightarrow Tl_4SnSe_3 + nTm-SnSe$  640 K) [3]. Враховуючи це, навіть часткова квазібінарність перерізу  $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$  потребує доказу.

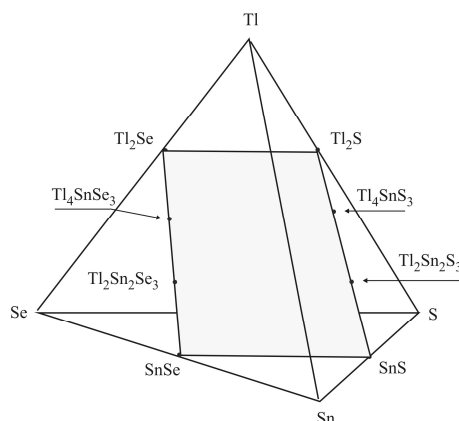


Рис.1. Загальний вигляд четверної системи  $Tl-Sn-S-Se$  із нанесеною на ній взаємною системою  $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$

При вивченні системи  $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$  брались до уваги лише фази з конгруентним характером плавлення. Кількість можливих перерізів між ними складає 4, які перетинаються у трьох точках (рис. 2.).

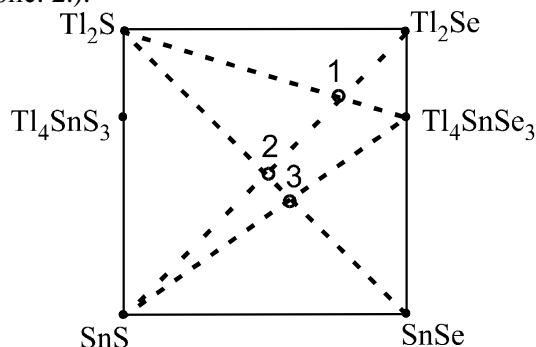


Рис.2. Всі можливі квазібінарні перерізи у взаємній системі  $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$ .

Квазібінарність перерізів встановлюється експериментально. Для цього використовується метод В.Гюртлера, згідно якого встановлюється фазовий склад сплаву, що знаходиться у точці перетину досліджуваних перерізів [4,5]. При виборі експериментальних точок необхідно врахувати можливість ідентифікації методом

рентгенівського фазового аналізу (РФА), оскільки дифрактограми  $Tl_4SnSe_3$  та  $Tl_2Se$  практично ідентичні.

У зв'язку з цим, нами спрогнозовано фазовий склад у точках перетину можливих квазібінарних перерізів ( $Tl_2S-Tl_4SnSe_3$ ,  $Tl_2S-SnSe$ ,  $Tl_2Se-SnS$ ,  $SnS-Tl_4SnSe_3$ ) (рис. 3).

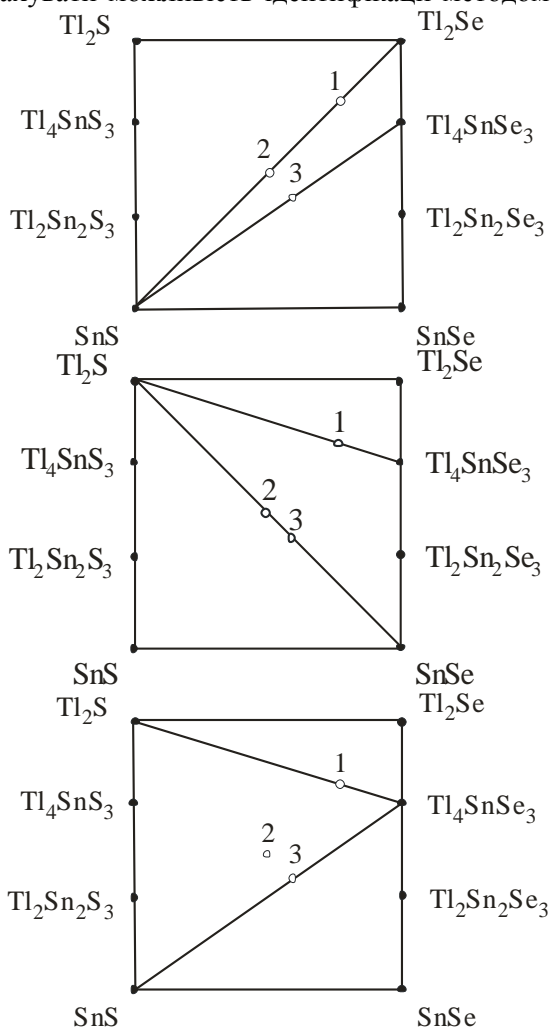


Рис. 3. Фазові поля системи  $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$  з урахуванням квазібінарності перерізів(у дужках вказані мольні співвідношення між компонентами):

- А)  $Tl_2Se-SnS$  та  $Tl_4SnSe_3-SnS$ ;  
 Б)  $Tl_2S-Tl_4SnSe_3$  та  $Tl_2S-SnSe$ ;  
 В)  $Tl_2S-Tl_4SnSe_3$  та  $Tl_4SnSe_3-SnS$

Як видно з рис. 3. для виявлення квазібінарних перерізів системи  $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$  необхідно здійснити синтез і фазовий аналіз двох точок, які розташовані на перетинах перерізів  $SnS-Tl_4SnSe_3$  та  $Tl_2S-SnSe$  (3-" $Tl_4Sn_3S_2Se_3$ "), а також  $Tl_4SnSe_3-Tl_2S$  та  $Tl_2Se-SnS$  (1-" $Tl_6SnS_2Se_3$ "). За фазовим складом точки 2 визначити квазібінарність

перерізів складно, оскільки при різних варіантах розташування фазових полів на його дифрактограмі будуть проявлятися практично ідентичний набір рефлексів  $Tl_4SnSe_3$  або  $Tl_2Se$ .

Для встановлення квазібінарності перерізів нами було синтезовано та

А).

- Фазовий склад: 1 -  $Tl_2Se-SnS$  (3:1)  
 Фазовий склад: 2 -  $Tl_2Se-SnS$  (1:1)  
 Фазовий склад: 3 -  $Tl_4SnSe_3-SnS$  (1:2)

Б)

- Фазовий склад: 1 -  $Tl_2S-Tl_4SnSe_3$  (1:1)  
 Фазовий склад: 2 -  $Tl_2S-SnSe$  (1:1)  
 Фазовий склад: 3 -  $Tl_2S-SnSe$  (2:3)

В)

- Фазовий склад: 1 -  $Tl_2S-Tl_4SnSe_3$  (1:1)  
 Фазовий склад: 2 -  $Tl_2S-Tl_4SnSe_3-SnS$  (1:1:2)  
 Фазовий склад: 3 -  $Tl_4SnSe_3-SnS$  (1:2)

досліджено фазовий склад сплавів, які знаходяться у точках перетину 1 та 3.

Фазовий склад сплавів ідентифікували співставленням експериментальних дифрактограм із розрахованими за літературними даними дифрактограмами SnS, SnSe, Tl<sub>2</sub>S, Tl<sub>2</sub>Se та Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>3</sub>.

Для більшої достовірності отриманих результатів, за допомогою програми Powder Cell [6], було проведено моделювання за участю дифрактограм розрахованих

літературними даними. Дане моделювання дало можливість отримати теоретичну дифрактограму, яка б враховувала зміну інтенсивностей рефлексів від масових часток фаз у цій точці.

Порівняння змодельованих дифрактограм із отриманими експериментальними дифрактограмами наведено на рис.4.

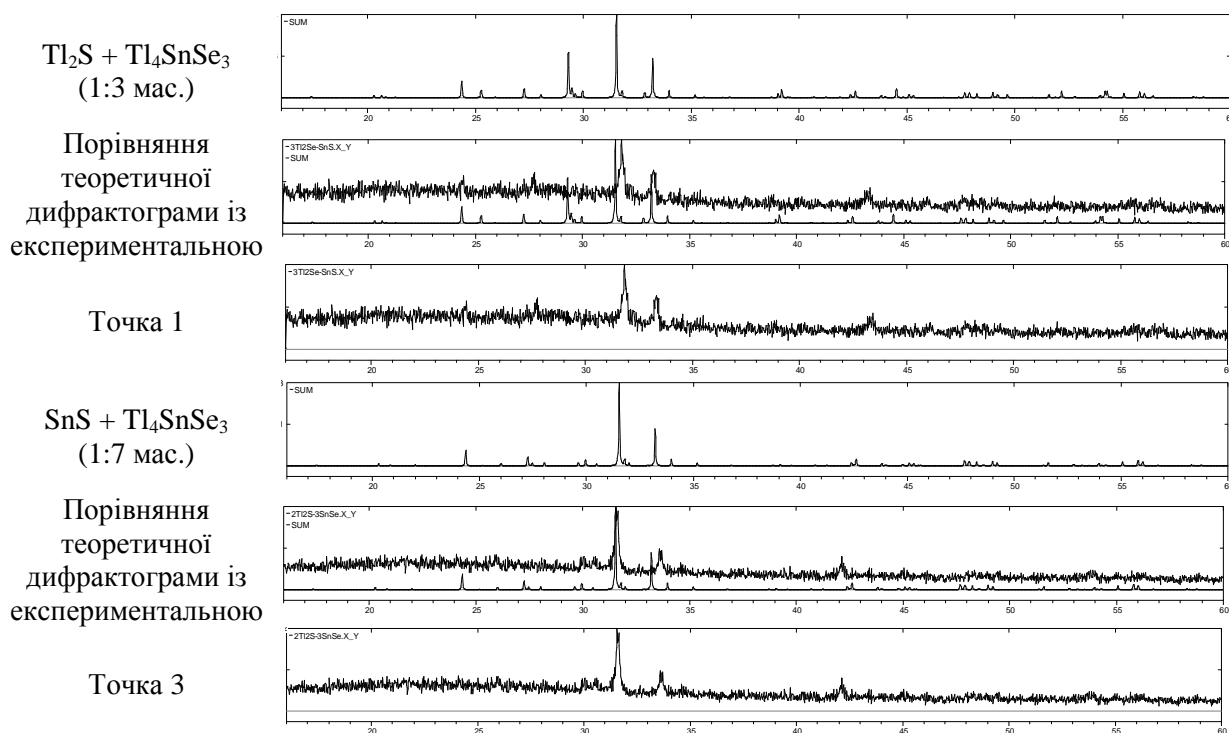


Рис.4 Співставлення експериментальних дифрактограм точок 1 та 3 із змодельованими дифрактограмами, які враховують масові частки фаз

На дифрактограмах зразків точок 1 та 3 знайдено системи рефлексів, які відповідають Tl<sub>2</sub>S і Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>3</sub> та SnS і Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>3</sub> відповідно (рис.4). Таким чином, нами експериментально встановлено квазібінарність наступних перерізів: Tl<sub>2</sub>S–Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>3</sub> та SnS–Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>3</sub> (рис.5).

Відповідно до загальноприйнятих правил [4,5], перерізи Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>3</sub> та Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub>–Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>3</sub> є частково квазібінарними у підсолідусній частині, а переріз SnS–Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> є частково квазібінарним у інтервалі існування сполуки Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (рис.6).

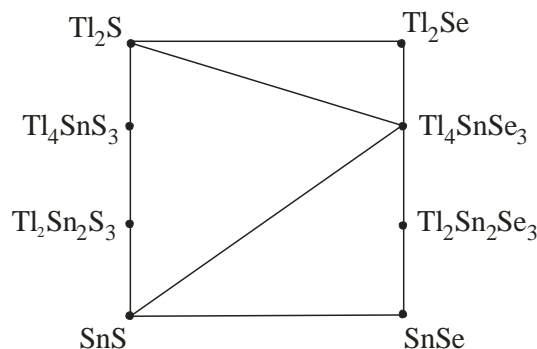
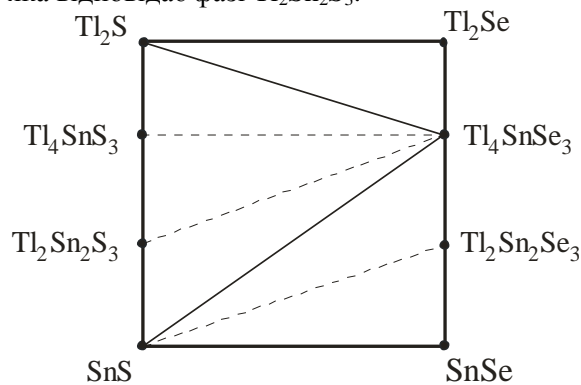


Рис.5. Квазібінарні перерізи системи Tl<sub>2</sub>S–Tl<sub>2</sub>Se–SnS–SnSe

Для підтвердження часткової квазібінарності перерізів  $Tl_2Sn_2S_3-Tl_4SnSe_3$  та  $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$  нами здійснено синтез ще двох експериментальних точок, а саме точки 2 та точки, яка розташована на перерізі  $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$ .

Дослідження фазового складу зразка, який знаходиться у точці 2, вказує на присутність у даному зразку крім системи рефлексів  $Tl_4SnSe_3$  також систему рефлексів, яка відповідає фазі  $Tl_2Sn_2S_3$ .



— - квазібінарні перерізи  
 ---- - частково квазібінарні перерізи

Рис.6 Квазібінарні та частково квазібінарні перерізи системи  $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$

На дифрактограмі зразка, який знаходиться на перерізі  $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$ , із мольним співвідношенням сполук 1:1, знайдено систему рефлексів, яка відповідає

тетрагональній фазі, що вказує на існування широкої області твердих розчинів.

Отже, враховуючи квазібінарність (або часткову квазібінарність) перерізів можливим є розробка оптимальних умов синтезу перспективних термоелектричних матеріалів на основі твердих розчинів та евтектичних сумішей системи  $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$

### Література

1. Katherine R. Stevens. // Nanoscape.- 2010.-V.7.- Issue 1.-P.52-58.
2. Terry M.Tritt and M.A. Subramanian. // MRS BULLETIN.-2006.-Vol. 31.-p188-164.
3. Малаховська-Росоха Т. О. Системи  $Tl-Sn(Pb)-S(Se, Te)$ : фазові рівноваги, одержання монокристалів тернарних сполук та їх властивості: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.01 "Неорганічна хімія" /Малаховська-Росоха Т. О.- Ужгород, 2010. – 19 с.
4. Захаров М.А. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами // М.- Металлургия.-1985.-136 с.
5. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги – Ужгород: ВАТ "Видавництво "Закарпаття", 2003. – 212 с.
6. Печарский В.К.,Завалий П.Ю., Аксельруд Л.Г. и др. // Вестник Львовского ун-та. Сер. хим.– 1984.– Вып.25.– 9 с.

## TRIANGULATION OF $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$ CONCENTRATION SURFACE

Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchij I.E., Solomon A.M.

The triangulation of  $Tl_2S-Tl_2Se-SnS-SnSe$  concentration surface was carried out. Two quasibinary ( $Tl_2S-Tl_4SnSe_3$ ,  $SnS-Tl_4SnSe_3$ ) and three partly quasibinary ( $Tl_2Sn_2S_3-Tl_4SnSe_3$ ,  $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$ ,  $SnS-Tl_2Sn_2Se_3$ ) sections are discovered. In  $Tl_4SnS_3-Tl_4SnSe_3$  system forming of wide fields of solid solutions is possible.