

УДК 546.536.42+536.7

## ТВЕРДІ РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ СПОЛУК $Tl_9B^V C^{VI}_6$ ( $B^V - Sb, Bi, C^{VI} - Se, Te$ )

Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Барчій О.І.

*Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород, вул.Підгірна, 46*

Взаємодія халькогенідів на основі одновалентного Талію та елементів V групи характеризується утворенням проміжних тернарних сполук  $Tl_9B^V C^{VI}_6$  двокатіонного типу з конгруентним характером плавлення [1-4]. Чітко виражена анізотропія фізичних властивостей, хороша термоелектрична ефективність визначає перспективність їх практичного застосування [5]. Сполуки даного типу є ізоелектронними аналогами бінарних сполук типу  $B^V C^{VI}_3$ . Гетеровалентна заміна у формульному складі сполук елементів  $B^V$  із ступенем окислення +3 на іони  $Tl^+$  повинна приводити, завдяки транс-впливу, до зменшення ковалентності зв'язків і відповідно супроводжуватись зміною властивостей, що відкриває можливість одержання нових матеріалів із заданими параметрами.

Аналіз літературних та експериментальних даних, які були одержані на кафедрі неорганічної хімії УжНУ, показав, що квазіподвійні системи  $Tl_2C^{VI}-B^V C^{VI}_3$  характеризуються утворенням твердих розчинів на основі проміжних тернарних галогенхалькогенідів  $Tl_9B^V C^{VI}_6$  (де  $B^V - Sb, Bi, C^{VI} - Se, Te$ ). Утворення твердих розчинів у значній мірі змінює характер фазових рівноваг у багатокомпонентних системах. Відомо, що хімічна сполука кристалізується при сталій температурі і виступає як самостійний компонент, для якого правило фаз записується за аналогією з однокомпонентною системою. Тверді розчини на основі проміжних тернарних сполук розглядаються як двосторонні, які утворюються при додаванні надлишку кожного із бінарних складових компонентів,

що у більшості випадків супроводжується гетеровалентним заміщення атомів.

Дослідження областей гомогенності сполук і побудова відповідних діаграм стану квазіподвійних систем  $Tl_2C^{VI}-B^V C^{VI}_3$  показали, що для сполук типу  $Tl_9B^V C^{VI}_6$  характерним є відхилення температурних максимумів в області гомогенності від стехіометричного складу (окрім сполуки  $Tl_9BiSe_6$ ). Якщо для сполук  $Tl_9SbC^{VI}_6$  температурні максимуми зміщені відносно стехіометрії сполук у бік халькогеніду талію(I) на 1,2 ( $Tl_9SbSe_6$ ) та 0,6 ( $Tl_9SbTe_6$ ) мол.%, то для сполук  $Tl_9BiTe_6$  – у бік бісмут(III) телуриду на 0,4 мол.%. Ширина областей гомогенності при температурах нонваріантних перетворень при замінах  $Sb \rightarrow Bi$  і  $Te \rightarrow Se$  у однотипних сполук зменшується (між тернарними стибійвмісними сполуками і відповідними бінарними халькогенідами талію(I) утворюються необмежені ряди твердих розчинів). Аналогічні тенденції у зміні ширини областей гомогенності тернарних сполук спостерігаються і при відповідних температурах гомогенізуючого відпалу (таблиця 1).

Разом з тим очевидно є різна природа утворення твердих розчинів в області існування сполук  $Tl_9SbSe_6(Se_6)$  з одного боку, і  $Tl_9BiSe_6(Te_6)$ , – з другого. На користь сказаного свідчить різний хід залежності ізотерми мікротвердості в області існування сполук. Для сполуки першого типу із додаванням другого компоненту значення мікротвердості збільшуються, в той час як у випадку сполук другого типу – зменшуються аж до меж існування твердих розчинів.

Таблиця 1. Області гомогенності тернарних сполук  $Tl_9B^V C^{VI}_6$  (де  $B^V$  – Sb, Bi,  $C^{VI}$  – Se, Te).

Сполука	Тпл, К±2÷5		Межі області гомогенності при температурах (мол.% $Tl_2C^{VI}$ )	
	Стех.	Макс.	новаріантних перетворень	відпалу та загартування
$Tl_9SbSe_6$	701	735	74,50–100	74,75–100
$Tl_9SbTe_6$	783	797	73,50–100	74,25–100
$Tl_9BiSe_6$	786	–	74,20–78,00	74,60–75,80
$Tl_9BiTe_6$	798	805	73,5–76,00	74,40–75,60

Таблиця 2. Характеристика твердих розчинів на основі тернарних сполук типу  $Tl_9B^V C^{VI}_6$ .

Сполука	Граничний склад при температурах гомогенізую чою відпалу (мол. частки)	Кристалохімічний склад
$Tl_9SbSe_6$	$Tl_9SbSe_6 + 0,0067 Sb_2Se_3$	$(Tl_{1496}Sb_{168})[ ]_3Se_{1000}$
	$Tl_9SbSe_6$ (стехіометрія)	$(Tl_{1500}Sb_{167})Se_{1000}$
	НРТР на основі $Tl_9SbSe_6$ та $Tl_2Se$	–
$Tl_9SbTe_6$	$Tl_9SbTe_6 + 0,0200 Sb_2Te_3$	$(Tl_{1485}Sb_{172})[ ]_{10}Te_{1000}$
	$Tl_9SbTe_6$ (стехіометрія)	$(Tl_{1500}Sb_{167})Te_{1000}$
	НРТР на основі $Tl_9SbTe_6$ та $Tl_2Te$	–
$Tl_9BiSe_6$	$Tl_9BiSe_6 + 0,0053 Bi_2Se_3$	$(Tl_{1496}Bi_{168})[ ]_3Se_{1000}$
	$Tl_9BiSe_6$ (стехіометрія)	$(Tl_{1500}Bi_{167})Se_{1000}$
	$Tl_9BiSe_6 + 0,0320 Tl_2Se$	$(Tl_{1501}Bi_{166})Se_{999}[ ]_1$
$Tl_9BiTe_6$	$Tl_9BiTe_6 + 0,0053 Bi_2Te_3$	$(Tl_{1496}Bi_{168})[ ]_3Te_{1000}$
	$Tl_9BiTe_6$ (стехіометрія)	$(Tl_{1500}Bi_{167})Te_{1000}$
	$Tl_9BiTe_6 + 0,0016 Tl_2Te$	$(Tl_{1501}Bi_{166})Te_{999}[ ]_1$

Розглянемо утворення граничних твердих розчинів на основі досліджуваних тернарних сполук і їх протяжності з позицій кристалохімічних формульних складів (таблиця 2). Стехіометричний склад сполук типу  $Tl_9B^V C^{VI}_6$  відповідає формульному складу  $(Tl_{1500}B^V_{167})C^{VI}_{1000}$ , де на 1500 атомів Tl та 167 атомів  $B^V$ , які формують катіонну підгратку, припадає 1000 атомів  $C^{VI}$  (аніонна підгратка).

Розчинення в матриці тернарної сполуки  $Tl_9SbSe_6$  бінарного  $Sb_2Se_3$  з іншим формульним складом призводить до утворення структури заміщення у аніонній підгратці, оскільки число іонів халькогену у ній залишається незмінним. У катіонній

підгратці утворюються вакансії за рахунок гетеровалентної заміни іонів  $Tl^+$  на іони  $Sb^{3+}$ . Межа розчинності досягається при наступних концентраціях  $Tl_9SbSe_6 + 0,0067 Sb_2Se_3$  (мол. частки) і такий склад можна представити кристалохімічною формулою:  $Tl_9Sb_{1,0134}Se_{6,0201} \rightarrow (Tl_{1496}Sb_{168})[ ]_3Se_{1000}$ . Утворення вакансій у катіонній підгратці розчинника за рахунок іонів  $Tl^+$  дозволяє заповнювати їх позиції іонами розчиненої речовини ( $r_{Tl^+} = 0,147$ ,  $r_{Sb^{3+}} = 0,76$  нм), що призводить до утворення твердих розчинів заміщення та вкорінення, і супроводжується відповідним збільшенням мікротвердості сплавів. Аналогічний механізм

спостерігається і при утворенні граничних твердих розчинів на основі сполуки  $Tl_9SbTe_6$ .

Межа розчинності  $Bi_2Se_3$  у тернарній сполуці  $Tl_9BiSe_6$  ( $Tl_9BiSe_6 + 0,0053 Bi_2Se_3$ ) відповідає кристалохімічній формулі  $Tl_9Bi_{1,0106}Se_{6,0159} \rightarrow (Tl_{1496}Bi_{168})[ ]_3Se_{1000}$ . Як і у стибійвмісних сполук, у катіонній підґратці розчинника утворюється незначна кількість вакансій, загальне число іонів у аніонній підґратці відповідає аналогічній сумі для стехіометричного складу. Проте за розмірним фактором іони Бісмуту значно більше ніж Стибію ( $rBi^{3+} = 0,96$ ,  $rSb^{3+} = 0,76$  нм), що не дозволяє розчиненій речовині розчинятись у структурі розчинника і приводить до утворення у катіонній підґратці структури віднімання і аніонній – заміщення, що в цілому сприяє “розрихленню” кристалічної структури розчинника та відповідному зменшенню мікротвердості сплавів при збільшенні концентрації розчиненої речовини. При розчиненні  $Tl_2Se$  у тернарній сполуці межі насичення граничного твердого розчину ( $Tl_9BiSe_6 + 0,0320 Tl_2Se$ ) відповідає кристалохімічна формула  $(Tl_{1501}Bi_{166})Se_{999}[ ]_1$ , що вказує на утворення невеликої кількості вакансій у аніонній підґратці розчинника (дані вакантні позиції залишаються вільними). У катіонній підґратці утворюється структура заміщення, аніонній – віднімання. Незаповнені вакансії аніонної підґратки дестабілізують кристалічну структуру розчинника, що супроводжується зменшенням мікротвердості сплавів при збільшенні концентрації  $Tl_2Se$ . Аналогічно

відбувається процес утворення граничних твердих розчинів на основі сполуки  $Tl_9BiTe_6$ .

Різний хід кривих ізотерм мікротвердості сплавів у області гомогенності проміжних тернарних сполук пояснюється відмінністю механізмів утворення твердих розчинів: граничні тверді розчини на основі сполук  $Tl_9SbSe_6(Te_6)$  утворюються за типом заміщення і частково вкорінення,  $Tl_9BiSe_6(Te_6)$  – за типом заміщення і віднімання.

### Література

1. Берг Л.Г., Абдульманов А.Г. Квазибинарная система  $Bi_2Te_3-Tl_9BiTe_6$ . // Неорган. материалы. –1970. –Т.6, №12. –С.2192-2193.
2. Збигли К.Р., Раевский С.Д. Диаграмма состояния системы  $Bi_2Se_3-Tl_2Se$ . // Неорган. материалы. –1984. –Т.20, №2. –С.211-214.
3. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Ворошилов Ю.В., Ткаченко В.И. Фазовые равновесия в системах  $Tl_2Se(Te)-Bi_2Se_3(Te_3)$ ,  $Tl_9Bi-Te(Te)$  и свойства образующихся соединений. // Неорган. материалы. –1988. –Т.24, №11. – С.1791–1795.
4. Баграс И.В., Збигли К.Р., Станчу А.В., Степанов Г.И., Чедан А.Г., Чумак Г.Д. Система  $(Tl_2Se)_{3x}(Sb_2Se_3)_{1-x}$ . // Неорган. материалы. –1975. –Т.11, №11. –С.1953-1956.
5. Pradel A., Tadenac J.-C., Coquillat P., Brun G. Properties termoelectriques de  $Tl_9BiTe_6$ . // Rev. chim. minet. –1982. –V.19, №1. –P.43-48.

## SOLID SOLUTIONS ON THE BASIS OF $Tl_9B^V C^{VI}_6$ COMPOUNDS ( $B^V - Sb, Bi, C^{VI} - Se, Te$ )

Barchij I.E., Peresh E.Yu., Barchij O.S.

The solid solutions on the basis of the  $Tl_9B^V C^{VI}_6$  ternary compounds ( $B^V - Sb, Bi, C^{VI} - Se, Te$ ) in the  $Tl_2C^{VI}-B^V_2C^{VI}_3$  systems are devoted. In the homogeneity areas solid solutions for the  $Tl_9SbSe_6(Te_6)$  type ternary compounds are founded after the mechanisms of transformation and doping, for  $Tl_9BiSe_6(Te_6)$  type – of transformation and subtraction.