

УДК 546.541.12.017.548.55

## ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ГРАНИЧНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ПРОМІЖНИХ СПОЛУК, ЩО ФОРМУЮТЬСЯ У ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ $A^{I,III}-B^{VI}-C^{VII}$ ( $A^{I,III}-K,Rb,Cs,Tl; B^{VI}-S,Se,Te; C^{VII}-Cl,Br,I$ )

Барчій І.Є.

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

Фізико-хімічна взаємодія компонентів у потрійних системах  $A^{I,III}-B^{VI}-C^{VII}$ , де в якості елементів  $A^{I,III}$  виступають K, Rb, Cs, Tl,  $B^{VI}-S, Se, Te$ ,  $C^{VII}-Cl, Br, I$ , призводить до утворення сполук типу  $A^{I,III}_2B^{VI}C^{VII}_6$ ,  $Tl_6B^{VI}C^{VII}_4$  і  $Tl_5B^{VI}C^{VII}$  [1-6]. Проведені дослідження фазових рівноваг в околі існування проміжних тернарних сполук, побудова відповідних діаграм стану вказують на утворення граничних твердих розчинів при додаванні надлишку кожного із бінарних складових компонентів (відповідних галогенідів та/або халькогенідів елементів  $A^{I,III}$ ) [7-10].

Відомо, що компоненти взаємодії можуть утворювати розчини необмеженої та обмеженої розчинності з різним ступенем цього обмеження і різною температурною залежністю межі насичення розчину. Розрізняють ряди твердих розчинів двох типів: розчини заміщення (атоми розчиненого елементу займають позиції атомів розчинника у вузлах кристалічної ґратки, тобто заміщують їх); розчини вкорінення-проникнення (атоми розчиненого елементу займають міжвузловинні позиції у ґратці розчинника, вкорінюючись між атомами останнього). Виходячи із цих двох типів, можна одержати ряд інших, більш складних механізмів утворення твердих розчинів, у яких вкорінення і заміщення відбувається одночасно, вводяться атоми із зарядами, що відрізняються від заряду відповідних іонів вихідної ґратки (гетеровалентне заміщення) [11-13]. Необмежена розчинність можлива тільки у твердих розчинах заміщення. У випадку утворення твердих розчинів на основі сполуки, до вказаних двох можливих типів твердих розчинів додається третій:

розчини віднімання (один з елементів, що утворює сполуку, присутній у кількості, що перевищує формульну, але при цьому займає у кристалічній ґратці сполуки властиві йому позиції, а відповідна частина позицій іншого елементу залишається вакантною). Якщо неперервні ряди твердих розчинів утворюються лише в деяких сприятливих випадках, то утворення граничних рядів твердих розчинів спостерігається досить часто. Найбільш поширені тверді розчини, які утворюються під час катіон-катіонного заміщення. Менш поширені тверді розчини, які утворюються шляхом заміщенням аніонів. Це пов'язано з тим, що близьких за розмірами аніонів не багато і вони різняться як за характером утворених хімічних зв'язків, так і за типом координації [14].

Більш складний механізм спостерігається при утворенні граничних твердих розчинів на основі проміжних сполук у квазіподвійних системах. Хімічна сполука кристалізується (або плавиться) при сталій температурі і виступає як самостійний компонент, для якого правило фаз записується за аналогією з однокомпонентною системою. Діаграми стану з конгруентними сполуками можна віднести до комбінованих, тобто таких, що складаються із простих діаграм стану евтектичного та/або перитектичного типів [15]. 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 заміщенням атомів. При розгляді можливих механізмів утворення граничних твердих розчинів при гетеровалентному заміщенні необхідно

відмітити наступне. Якщо катіон, що належить вихідній структурі, має менший заряд, ніж катіон, що його заміщує, то необхідна додаткова зміна структури для збереження електронейтральності. Один із можливих шляхів полягає в утворенні вакансій. Інший механізм заміщення катіонів з меншим зарядом на катіони з більш високим зарядом пов'язаний з утворенням вкорінених аніонів. Ступінь заповнення катіонної підградки під час розчинення залишається незмінною. Відповідно, виникають вкорінені аніони, що розташовуються у міжвузловинному просторі. У тих випадках, коли катіон вихідної структури, що заміщується, володіє більш високим зарядом, ніж катіон, що його заміщує, електронейтральність досягається за рахунок утворення аніонних вакансій або вкорінених катіонів. При утворенні твердого розчину загальне число катіонних вузлів залишається сталим, а заміщення іона з більшим зарядом на іон з меншим зарядом викликає утворення вакансій у аніонній підградці. Альтернативним механізмом компенсації заряду при заміщенні катіонів вихідної структури на катіони з меншим зарядом може бути механізм вкорінення катіонів. Під час модифікації структури катіони з меншим зарядом заповнюють міжвузловинні позиції, що вільні у вихідній структурі.

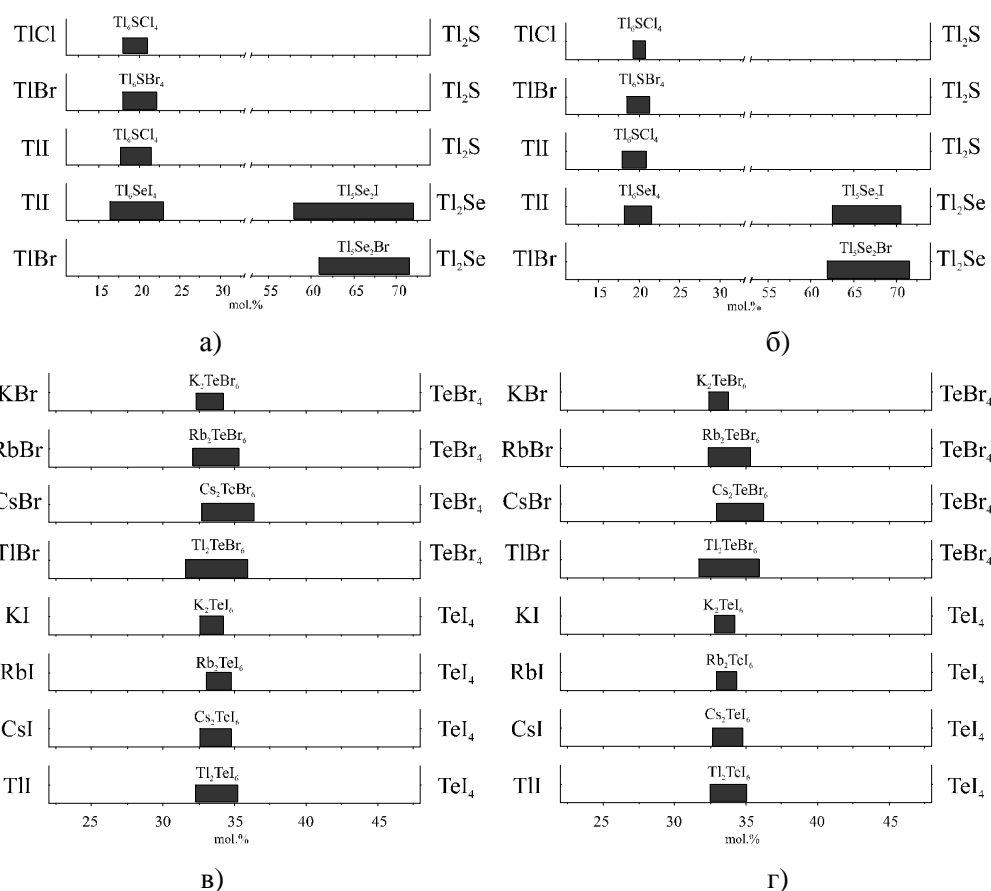
Фізико-хімічна взаємодія компонентів у досліджуваних потрійних системах призводить до утворення граничних твердих розчинів в області існування проміжних тернарних галогенхалькогенідів (таблиця 1) [7-10]. Для сполук типу  $Tl_6B^{VI}C^{VII}_4$  і  $Tl_5B^{VI}_2C^{VII}$  ширина областей гомогенності при температурах нонваріантних перетворень при замінах  $Br \rightarrow I$  і  $S \rightarrow Se$  у однотипних сполук збільшується: від  $Tl_5Se_2Br$  до  $Tl_5Se_2I$ ; від  $Tl_6SI_4$  до  $Tl_6SeI_4$ . Найменшою протяжністю областей гомогенності володіють сполуки із інконгруентним характером плавлення  $Tl_6SCl_4(Br_4)$ . Аналогічні тенденції у зміні ширини областей гомогенності тернарних сполук спостерігаються і при відповідних температурах гомогенізуючого відпалу. Як бачимо, відповідні заміни  $Br \rightarrow I$  і  $S \rightarrow Se$  призводять до збільшення ширини областей гомогенності і вказують на пониження термічної стійкості сполук у відповідних напрямках. Аналіз зміни ширини областей гомогенності сполук

типу  $A^{I,III}_2B^{VI}C^{VII}_6$  при температурах евтектичних перетворень показав, що заміна катіонів у напрямку  $K^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Cs^+ \rightarrow Tl^+$  призводить до її збільшення. Заміна Брому на Йод при сталому катіоні призводить до звуження областей гомогенності, що пояснюється послабленням іонної і посиленням металічної компоненти хімічного зв'язку у сполуках у даному напрямку. Для бромвмісних тернарних сполук, які характеризуються меншою термічною стійкістю і відповідно більш широкими областями гомогенності, температурний максимум на кривих ліквідусу і солідусу не відповідає стехіометричним складам (за виключенням  $Rb_2TeBr_6$ ). Для сполук  $K_2(Tl_2)TeBr_6$  зміщений у бік бінарних  $K(Tl)Br$ , для  $Cs_2TeBr_6$  – у бік броміду телуру (IV). Зведені дані досліджень областей гомогенності тернарних галогенхалькогенідних сполук представлено на рис.1. Встановлено, що сполуки, для яких в утворенні хімічних зв'язків домінуючою є ковалентна складова ( $Tl_5B^{VI}_2C^{VII}$ ), характеризуються утворенням більш протяжних граничних твердих розчинів, ніж сполуки, у яких переважає іонна складова ( $Tl_6B^{VI}C^{VII}_4$ ,  $A^{I,III}_2TeBr_6(I_6)$ ).

Разом з тим різну природу утворення твердих розчинів засвідчують експериментальні дослідження концентраційної залежності ізотерми мікротвердості в області існування проміжних тернарних сполук. Для одних сполук ( $Tl_6S(Se)I_4$ ,  $K_2(Rb_2,Cs_2)TeBr_6$  і  $Tl_2TeBr_6(I_6)$ ) із додаванням бінарного компоненту взаємодії значення мікротвердості збільшуються, в той час як для інших сполук ( $Tl_5Se_2Br(I)$ ,  $K_2(Cs_2,Rb_2)TeBr_6$ ) – зменшуються аж до меж існування твердих розчинів. Розглянемо утворення граничних твердих розчинів на основі досліджуваних тернарних сполук і їх протяжності з позицій кристалохімічних формульних складів (таблиця 2). Так, стехіометрії сполук типу  $Tl_5B^{VI}_2C^{VII}$  відповідає кристалохімічна формула  $Tl_{1000}(B^{VI}_{400}C^{VII}_{200})$  – на 1000 атомів Tl (катіонна підградка) припадає 400 атомів  $B^{VI}$  та 200 атомів  $C^{VII}$  (аніонна підградка). Для сполук типу  $Tl_6B^{VI}C^{VII}_4$  стехіометричний склад відповідає кристалохімічній формулі  $Tl_{1000}(B^{VI}_{167}C^{VII}_{667})$  – на 1000 атомів Tl катіонної підградки припадає 167 атомів  $B^{VI}$  та 667 атомів  $C^{VII}$ , що формують аніонну

**Таблиця 1.** Области гомогенності сполук, які утворюються в потрійних системах  $A^{I,III}-B^{VI}-C^{VII}$  ( $A^{I,III} - K, Rb, Cs, Tl$ ;  $B^{VI} - S, Se, Te$ ;  $C^{VII} - Cl, Br, I$ ).

Сполука	Тпл, $K \pm 2 \div 5$		$Tl_2S(Se), TeBr_4(I_4)$ , мол. % $\pm 0,2 \div 0,5$			Протяжність (мол.%) обл. гомогенності при температурах:	
	Стех.	Макс.	Склад макс.	Межі обл. гомогенності при температурах:		новар. перетв.	відпалу та загартув.
				новаріантних перетв.	відпалу та загартув.		
$Tl_6SCl_4$	683*	683*	20,00	18,00–21,00	19,30–20,80	3,0	1,5 (423 K)
$Tl_6SBr_4$	714*	714*	20,00	18,00–22,00	18,50–21,20	4,0	2,7 (483 K)
$Tl_6SI_4$	703	713	19,50	17,70–21,50	17,90–20,80	3,8	2,9 (473 K)
$Tl_6SeI_4$	695	697	19,75	16,50–23,00	18,20–21,70	6,5	3,5 (473 K)
$Tl_5Se_2Br$	743	744	66,80	61,00–71,50	62,50–70,50	10,5	8,0 (473 K)
$Tl_5Se_2I$	718	719	66,80	58,00–72,00	62,00–71,50	14,0	9,5 (473 K)
$K_2TeBr_6$	906	919	33,00	32,30–34,10	32,40–33,75	18,2	1,35 (473 K)
$Rb_2TeBr_6$	961	961	33,34	32,10–35,30	32,35–35,25	3,2	2,9 (573 K)
$Cs_2TeBr_6$	1029	1041	33,60	32,70–36,30	32,90–36,20	3,6	3,3 (573 K)
$Tl_2TeBr_6$	805	809	33,20	31,60–35,90	31,70–35,80	4,3	4,1 (573 K)
$K_2TeI_6$	687	687	33,34	32,60–34,2	32,80–34,10	1,6	1,3 (473 K)
$Rb_2TeI_6$	765	765	33,34	33,00–34,70	32,90–34,30	1,7	1,4 (473 K)
$Cs_2TeI_6$	836	836	33,34	32,60–34,80	32,70–34,70	2,2	2,0 (473 K)
$Tl_2TeI_6$	699	699	33,34	32,30–35,20	32,50–35,00	2,9	2,5 (473 K)



**Рис.1.** Діаграма зміни протяжності областей гомогенності тернарних сполук типу  $Tl_6B^{VI}C^{VII}_4$ ,  $Tl_5B^{VI}_2C^{VII}$  (а,б),  $A^{I,III}_2TeBr_6(I_6)$  (в,г) при температурах новаріантних перетворень (а,в) і гомогенізуючого відпалу та загартування (б,г)

підградку. Стехіометричний склад сполук типу  $A^{I,III}_2TeC^{VII}_6$  відповідає кристалохімічній формулі  $(A^{I,III}_{333}B^{VI}_{167})C^{VII}_{1000}$  – на 333 атомів  $A^{I,III}$  та 167 атомів  $B^{VI}$  катіонної підградки припадають 1000 атомів  $C^{VII}$  аніонної підградки.

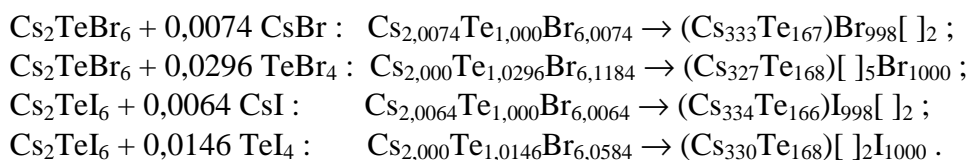
У процесі розчинення бінарного  $TlBr$  у тернарній сполуці  $Tl_5Se_2I$  межі насичення ( $Tl_5Se_2I + 0,0816 TlI$ ) відповідає кристалохімічна формула  $Tl_{988}[ ]_{12}(Se_{389}I_{211})$ . У катіонній підградці розчинника утворюються вакансії, загальне число атомів у аніонній підградці ( $389 \text{ ат. Se} + 211 \text{ ат. I}$ ) відповідає аналогічній сумі для стехіометричного складу. Це призводить до утворення у катіонній підградці структури віднімання, аніонній – заміщення, що в цілому сприяє “розрихленню” кристалічної структури розчинника і відповідному зменшенню мікротвердості сплавів при збільшенні концентрації розчиненої речовини. Розчинення  $Tl_2Se$  у тернарній сполуці межі насичення граничного твердого розчину  $Tl_5Se_2I + 0,0734 Tl_2Se$  (кристалохімічна формула  $Tl_{1000}(Se_{403}I_{194})[ ]_3$ ) призводить до утворення невеликої кількості вакансій у аніонній підградці розчинника, які залишаються вакантними. Відповідно у катіонній підградці утворюється структура заміщення, аніонній – віднімання. Незаповнені вакансії аніонної підградки дестабілізують кристалічну структуру розчинника, що супроводжується зменшенням мікротвердості сплавів при збільшенні концентрації  $Tl_2Se$ . Аналогічно відбувається процес утворення граничних твердих розчинів на основі сполуки  $Tl_5Se_2Br$ .

Розчинення бінарного  $TlI$  з іншим формульним складом у матричній структурі

тернарних сполук  $Tl_6S(Se)_4$  призводить до утворення структури заміщення, оскільки у даному випадку число атомів у катіонних і аніонних підградках залишається незмінним (на 1000 атомів катіонної підградки припадає 834 атоми аніонної підградки, що характерне також і для стехіометричного складу). Проте, часткове заміщення у аніонній підградці менших за розмірами атомів халькогену на більші за розміром атоми Йоду призводить до її ущільнення, що супроводжується відповідним збільшенням мікротвердості сплавів. Розчинення в тернарних сполуках бінарних халькогенідів талію(I) характеризується утворенням вакансій у аніонних підградках розчинників за рахунок атомів Йоду і дозволяє заповнювати ці вакантні позиції атомами розчиненої речовини, що призводить до утворення твердих розчинів заміщення та вкорінення та супроводжується відповідним збільшенням мікротвердості сплавів. Слід відмітити, що за розмірними факторами заміщення атомів Селену на Йод у аніонній підградці відбувається значно легше ніж у сульфурвмісному аналогу і призводить до її меншої деформації.

Як бачимо, утворення граничних твердих розчинів на основі сполук  $Tl_5B^{VI}_2C^{VII}$  відбувається за типом заміщення і віднімання,  $Tl_6B^{VI}C^{VII}_4$  – за типом заміщення і частково вкорінення,

Процес утворення граничних твердих розчинів на основі сполук типу  $A^{I,III}_2TeC^{VII}_6$  можна пояснити на прикладі тернарних  $Cs_2TeBr_6(I_6)$ . Кристалохімічні формульні склади, які відповідають межі насичення записуються:



При різних концентраціях розчиненої речовини (бінарних галогенідів цезію) граничні склади твердих розчинів характеризуються однаковим числом утворених вакансій у аніонних підградках розчинника (основна тернарна фаза). При додаванні бромиду телуру(IV) відбувається

утворення більшого числа вакансій у катіонній підградці  $Cs_2TeBr_6$  ніж у йодовмісного аналогу, що дозволяє їх заповнювати атомам розчиненої речовини. Також, збільшення числа вакансій у підградках розчинника в залежності від концентрації розчиненої речовини у сполуці

$\text{Cs}_2\text{TeI}_6$  відбувається значно швидше, ніж у  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ . Це призводить (із врахуванням розмірних факторів атомів, що заміщуються) до різних механізмів утворення граничних твердих розчинів: за типом заміщення і віднімання на основі сполуки  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ , за

типом заміщення і частково вкорінення на основі сполуки  $\text{Cs}_2\text{TeI}_6$ . Цим пояснюється різний хід кривих ізотерм мікротвердості сплавів у області гомогенності проміжних тернарних сполук типу  $\text{A}^{\text{I,III}}_2\text{TeC}^{\text{VI, VII}}_6$ .

**Таблиця 2.** Характеристика твердих розчинів на основі тернарних сполук  $\text{Pl}_5\text{B}^{\text{VI}}_2\text{C}^{\text{VII}}$ ,  $\text{Pl}_6\text{B}^{\text{VI}}\text{C}^{\text{VII}}_4$ ,  $\text{A}^{\text{I,III}}_2\text{TeC}^{\text{VI, VII}}_6$ .

Сполука	Граничний склад при температурах нонваріантних перетворень (мол. частки)	Кристалохімічний склад	Середня концентрація валентних електронів (ел./ат.)
$\text{Pl}_5\text{Se}_2\text{Br}$	$\text{Pl}_5\text{Se}_2\text{Br} + 0,0766 \text{PlBr}$	$\text{Pl}_{990}[\text{I}_{10}(\text{Se}_{390}\text{Br}_{210})]$	1,245
	$\text{Pl}_5\text{Se}_2\text{Br}$ (стехіометрія)	$\text{Pl}_{1000}(\text{Se}_{400}\text{Br}_{200})$	1,250
	$\text{Pl}_5\text{Se}_2\text{Br} + 0,0484 \text{Pl}_2\text{Se}$	$\text{Pl}_{1000}(\text{Se}_{402}\text{Br}_{196})[\text{I}]_2$	1,252
$\text{Pl}_5\text{Se}_2\text{I}$	$\text{Pl}_5\text{Se}_2\text{I} + 0,0816 \text{PlI}$	$\text{Pl}_{988}[\text{I}]_{12}(\text{Se}_{389}\text{I}_{211})$	1,245
	$\text{Pl}_5\text{Se}_2\text{I}$ (стехіометрія)	$\text{Pl}_{1000}(\text{Se}_{400}\text{I}_{200})$	1,250
	$\text{Pl}_5\text{Se}_2\text{I} + 0,0734 \text{Pl}_2\text{Se}$	$\text{Pl}_{1000}(\text{Se}_{403}\text{I}_{194})[\text{I}]_3$	1,252
$\text{Pl}_6\text{SI}_4$	$\text{Pl}_6\text{SI}_4 + 0,0280 \text{PlI}$	$\text{Pl}_{983}[\text{I}]_{17}(\text{S}_{163}\text{I}_{671})$	1,090
	$\text{Pl}_6\text{SI}_4$ (стехіометрія)	$\text{Pl}_{1000}(\text{S}_{167}\text{I}_{667})$	1,091
	$\text{Pl}_6\text{SI}_4 + 0,0150 \text{Pl}_2\text{S}$	$\text{Pl}_{1000}(\text{S}_{168}\text{I}_{663})[\text{I}]_3$	1,092
$\text{Pl}_6\text{SeI}_4$	$\text{Pl}_6\text{SeI}_4 + 0,0350 \text{PlI}$	$\text{Pl}_{999}[\text{I}]_1(\text{Se}_{166}\text{I}_{668})$	1,090
	$\text{Pl}_6\text{SeI}_4$ (стехіометрія)	$\text{Pl}_{1000}(\text{Se}_{167}\text{I}_{667})$	1,091
	$\text{Pl}_6\text{SeI}_4 + 0,0300 \text{Pl}_2\text{Se}$	$\text{Pl}_{1000}(\text{Se}_{170}\text{I}_{660})[\text{I}]_4$	1,093
$\text{K}_2\text{TeBr}_6$	$\text{K}_2\text{TeBr}_6 + 0,0114 \text{KBr}$	$(\text{K}_{334}\text{Te}_{166})\text{Br}_{998}[\text{I}]_2$	1,332
	$\text{K}_2\text{TeBr}_6$ (стехіометрія)	$(\text{K}_{0,333}\text{Te}_{0,167})\text{Br}_{1,000}$	1,334
	$\text{K}_2\text{TeBr}_6 + 0,0086 \text{TeBr}_4$	$(\text{K}_{331}\text{Te}_{167})[\text{I}]_2\text{Br}_{1000}$	1,335
$\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$	$\text{Rb}_2\text{TeBr}_6 + 0,0124 \text{RbBr}$	$(\text{Rb}_{334}\text{Te}_{166})\text{Br}_{998}[\text{I}]_2$	1,332
	$\text{Rb}_2\text{TeBr}_6$ (стехіометрія)	$(\text{Rb}_{333}\text{Te}_{167})\text{Br}_{1000}$	1,334
	$\text{Rb}_2\text{TeBr}_6 + 0,0196 \text{TeBr}_4$	$(\text{Rb}_{329}\text{Te}_{168})[\text{I}]_3\text{Br}_{1000}$	1,337
$\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$	$\text{Cs}_2\text{TeBr}_6 + 0,0074 \text{CsBr}$	$(\text{Cs}_{333}\text{Te}_{167})\text{Br}_{998}[\text{I}]_2$	1,334
	$\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ (стехіометрія)	$(\text{Cs}_{333}\text{Te}_{167})\text{Br}_{1000}$	1,334
	$\text{Cs}_2\text{TeBr}_6 + 0,0296 \text{TeBr}_4$	$(\text{Cs}_{327}\text{Te}_{168})[\text{I}]_5\text{Br}_{1000}$	1,337
$\text{Pl}_2\text{TeBr}_6$	$\text{Pl}_2\text{TeBr}_6 + 0,0164 \text{PlBr}$	$(\text{Pl}_{334}\text{Te}_{166})\text{Br}_{998}[\text{I}]_2$	1,332
	$\text{Pl}_2\text{TeBr}_6$ (стехіометрія)	$(\text{Pl}_{333}\text{Te}_{167})\text{Br}_{1000}$	1,334
	$\text{Pl}_2\text{TeBr}_6 + 0,0256 \text{TeBr}_4$	$(\text{Pl}_{328}\text{Te}_{168})[\text{I}]_4\text{Br}_{1000}$	1,337
$\text{K}_2\text{TeI}_6$	$\text{K}_2\text{TeI}_6 + 0,0044 \text{KI}$	$(\text{K}_{333}\text{Te}_{167})\text{I}_{998}[\text{I}]_2$	1,334
	$\text{K}_2\text{TeI}_6$ (стехіометрія)	$(\text{K}_{333}\text{Te}_{167})\text{I}_{1000}$	1,334
	$\text{K}_2\text{TeI}_6 + 0,0096 \text{TeI}_4$	$(\text{K}_{331}\text{Te}_{167})[\text{I}]_2\text{I}_{1000}$	1,335
$\text{Rb}_2\text{TeI}_6$	$\text{Rb}_2\text{TeI}_6 + 0,0054 \text{RbI}$	$(\text{Rb}_{333}\text{Te}_{167})\text{I}_{998}[\text{I}]_2$	1,334
	$\text{Rb}_2\text{TeI}_6$ (стехіометрія)	$(\text{Rb}_{333}\text{Te}_{167})\text{I}_{1000}$	1,334
	$\text{Rb}_2\text{TeI}_6 + 0,0106 \text{TeI}_4$	$(\text{Rb}_{331}\text{Te}_{167})[\text{I}]_2\text{I}_{1000}$	1,335
$\text{Cs}_2\text{TeI}_6$	$\text{Cs}_2\text{TeI}_6 + 0,0064 \text{CsI}$	$(\text{Cs}_{334}\text{Te}_{166})\text{I}_{998}[\text{I}]_2$	1,332
	$\text{Cs}_2\text{TeI}_6$ (стехіометрія)	$(\text{Cs}_{333}\text{Te}_{167})\text{I}_{1000}$	1,334
	$\text{Cs}_2\text{TeI}_6 + 0,0146 \text{TeI}_4$	$(\text{Cs}_{330}\text{Te}_{168})[\text{I}]_2\text{I}_{1000}$	1,336
$\text{Pl}_2\text{TeI}_6$	$\text{Pl}_2\text{TeI}_6 + 0,0094 \text{PlI}$	$(\text{Pl}_{334}\text{Te}_{166})\text{I}_{998}[\text{I}]_2$	1,332
	$\text{Pl}_2\text{TeI}_6$ (стехіометрія)	$(\text{Pl}_{333}\text{Te}_{167})\text{I}_{1000}$	1,334
	$\text{Pl}_2\text{TeI}_6 + 0,0176 \text{TeI}_4$	$(\text{Pl}_{330}\text{Te}_{168})[\text{I}]_2\text{I}_{1000}$	1,336

Юм–Розері вивів правило, яке пов'язує границі стійкості проміжних фаз із електронною концентрацією (для інтерметалічних фаз воно становить  $21 : 13 = 1,61$ ) [16]. У подальшому дане правило набуло використання для аналізу протяжностей граничних твердих розчинів на основі інших типів проміжних фаз [12,17]. Проведені розрахунки засвідчують, що стійкість граничних твердих розчинів на основі сполук типу  $Tl_6B^{VI}C^{VII}_4$  відповідає величині електронної концентрації в межах  $1,091 \div 1,093$  ел./ат.,  $Tl_5B^{VI}_2C^{VII}$  –  $1,245 \div 1,252$  ел./ат.,  $A^{I,III}_2TeBr_6$  –  $1,332 \div 1,337$  ел./ат.,  $A^{I,III}_2TeI_6$  –  $1,334 \div 1,336$  ел./ат.

Як бачимо, підвищення ковалентної компоненти хімічного зв'язку у тернарних сполуках, що спостерігається при переходах від двокатіонних тернарних сполук типу  $A^{I,III}_2TeC^{VII}_6$  до двоаніонних сполук  $Tl_5B^{VI}_2C^{VII}$  і  $Tl_6B^{VI}C^{VII}_4$  призводить до менших змін граничних значень величин електронної концентрації.

#### Література

- 1.Сафонов В.В., Лещенко О.В., Коршунов Б.Г. Изучение взаимодействия тетраиодида теллура с йодидами лития, меди(I), серебра и таллия(I). // ЖНХ. –1973. Т.18, Вып.7. –С.1957-1959.
- 2.Blachnik R., Dreisbach H.A. Phase Relations in the  $TlX-Tl_2Se$  Systems ( $X=Cl, Br, I$ ) and the Crystal Structure of  $Tl_5Se_2I$ . // Journal of Solid State Chemistry. –1984. №52. –P.53-60.
- 3.Doert Th, Asmuth R, Boettcher P. Syntheses and crystal structures of  $Tl_5Se_2Cl$  and  $Tl_5Se_2Br$ . // J.Alloys and Comp.–1994.– Vol.209. P.151–157.
- 4.Blachnik R., Dreisbach H.A., Relzl J. The Thallous Chalcogenides  $Tl_6X_4Y$  ( $X = Cl, Br, I; Y = S, Se$ ). // Mat.Res.Bull.– 1984. – Vol.19, №5. – P.599–605.
- 5.Гринько В.А., Сафонов В.В., Ксензенко В.И., Коршунов Б.Г. Изучение взаимодействия тетрабромида теллура с бромидами щелочных

элементов. // ЖНХ. - 1972. - Т.17, В.6. - С.1755-1758.

6.Барчий И.Е., Переш Е.Ю., Сабов М.Ю., Габорец Н.Й., Кун С.В. Фазовые равновесия в системе  $Tl_2S-Tl_2Se-TlI$ . // ЖНХ. – 2001. – Т.46, №10. – С.1729-1732.

7.Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Цигика В.И., Барчий И.Е., Сабов М.Ю. О диссоциации соединений  $Tl_6S(Se)I_4$ ,  $Tl_5Se_2Br_2(I_2)$  в расплаве и фазовые равновесия в системах с их участием. // Неорган. материалы. –1997.–Т.33, №4.–С.428-430.

8.Szabo M., Peresh E., Barchij I., Tzigika V.  $Tl_6XY_4$  and  $Tl_5X_2Y$  Types Biantions Compounds. // 11-th International conference on Ternary and Multinary Compounds, UK, Salford. –1997. –P.2.77.

9.Зубака О.В., Кун С.В., Галаговец И.В., Переш Е.Ю., Барчий И.Е., Сабов М.Ю. Области гомогенности и свойства  $Tl_2TeBr_6$ ,  $Cs_2TeBr_6$  и  $Rb_2TeBr_6$ . // Неорг. материалы. – 2001. – Т.37, №8. – С.1000-1004.

10.Зубака О.В., Сидей В.И., Переш Е.Ю., Барчий И.Е., Кун С.В., Кун А.В. Области гомогенности, получение и свойства монокристаллов соединений  $Me_2TeI_6$  ( $Me-Rb, Cs, Tl$ ). // Неорг. материалы. – 2002. – Т.38, №8. – С.1020-1024.

11.Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. –М.:Металлургия. –1978. – 292 с.

12.Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М.: Высшая школа. –1982. – 528 с.

13.Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. – М.: Наука. – 1975. – 272 с.

14.Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х частях. –М.: Мир. –1988. –Ч.1. –558с.

15.Барчий И.Е., Переш Е.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні системи. –Ужгород: Закарпаття. –2003. –212с.

16.Переш Е.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла: Навчальний посібник. У двох частинах. –Ужгород: ВАТ “Видавництво” Закарпаття”. –2002. –Ч.2. –244с.

17.Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. – М.: Metallurgia, 1973. – 496 с.

## PECULIARITIES OF PRODUCING LIMITED SOLID SOLUTIONS OF THE BASIS OF INTERMEDIATE COMPOUNDS FORMED IN THE $A^{I,III}-B^{VI}-C^{VII}$ ( $A^{I,III}-K, Rb, Cs, Tl; B^{VI}-S, Se, Te; C^{VII}-Cl, Br, I$ )

Barchij I.E.

Solid solutions on the basis of intermediate compounds formed in the  $A^{I,III}-B^{VI}-C^{VII}$  ternary systems is described. Limited solid solution for the  $Tl_5B^{VI}_2C^{VII}$  and  $A^{I}_2TeBr_6$  type ternary compounds have been found to be formed after the mechanisms of transformation and subtraction, for  $Tl_6B^{VI}C^{VII}_4$  and  $A^{I}_2TeI_6$  type – for transformation and doping.