

УДК 546.541

## ТРИАНГУЛЯЦІЯ СИСТЕМИ Tl-Sn-S

Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Переш Є.Ю.

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

Першим етапом при вивченні фазових рівноваг у потрійних системах є проведення триангуляції з метою виявлення квазібінарних перерізів та вторинних потрійних систем, і при необхідності, розробки плану експериментального дослідження. Триангуляція, тобто розділення первинної системи на вторинні, представляє загальний метод фізико-хімічного аналізу, систематично розроблений ще Курнаковим М.С. із співробітниками [1,2]. 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 Sn-S. Детальний аналіз літературних даних стосовно системи Sn-S вказує на те, що реально в цій системі існують наступні фази: SnS та SnS<sub>2</sub> [3].

Система Tl-S. Літературні дані про кількість і стійкість сульфідів Tl досить суперечливі. Детально вони узагальнені в монографіях [3,4], згідно яких у цій системі утворюються наступні сульфіди: Tl<sub>2</sub>S, Tl<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, TlS, TlS<sub>2</sub>, Tl<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Tl<sub>8</sub>S<sub>7</sub>, Tl<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Найбільш обґрунтованими видаються результати останнього систематичного дослідження системи Tl-S [5]. Згідно цих даних у системі утворюються сполуки: Tl<sub>2</sub>S - плавиться конгруентно (728 K), Tl<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, TlS, Tl<sub>2</sub>S<sub>3</sub> і Tl<sub>2</sub>S<sub>5</sub> - розкладаються перетектично (573, 503, 373 та 393 K відповідно).

Відомості про характер взаємодії в системі Tl-Sn у літературі відсутні.

У потрійній системі Tl-Sn-S утворюються тернарні сполуки слідуєчих складів: Tl<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Tl<sub>4</sub>Sn<sub>5</sub>S<sub>12</sub> [6].

Експериментальне встановлення квазібінарності перерізів здійснювали 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 визначення синтезують зразок складу, що відповідає точці перетину перерізів, а потім фазовим аналізом встановлюють фази якого перерізу наявні у зразку. 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 досліджуваної системи показали недоцільність використання максимальних температур синтезу менших 800 K, при триангуляції системи Tl-Sn-S можна не враховувати наступні фази:

- по-перше, за даної максимальної температури синтезу із сульфідів талію стабільною є лише фаза складу Tl<sub>2</sub>S, тому всіма іншими при проведенні триангуляції можна нехтувати.
- по-друге, термічно стійкими тернарними фазами є лише Tl<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Отже, при триангуляції системи Tl-Sn-S нами враховані фази наступних складів: SnS, SnS<sub>2</sub>, Tl<sub>2</sub>S, Tl<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>, Tl<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Триангуляцію системи проводили згідно загально прийнятих правил [1,2].

Кількість квазібінарних перерізів, при умові відсутності нових тернарних фаз в системах, розраховували за формулою:

$$R = S_2 + S_3 [1]$$

де  $R$  – кількість квазібінарних перерізів;  
 $S_2$  – кількість бінарних сполук;  
 $S_3$  – кількість тернарних сполук;

і складає 15. Всі тернарні сполуки розглядаються як індивідуальні фази потрійної системи, а не такі, що формуються на відповідних квазібінарних перерізах.

У системі наявні 5 перерізів, квазібінарність яких не потребує експериментального встановлення:  $Tl_2S$ -

$Tl_4SnS_4$ ,  $S-Tl_4SnS_4$ ,  $Tl_4SnS_4-Tl_2SnS_3$ ,  $SnS-Tl_2Sn_2S_3$ ,  $S-Tl_2Sn_2S_3$  (Рис.1).

Для встановлення квазібінарності інших перерізів досліджуваної системи необхідне експериментальне вивчення фазового складу зразка  $Tl_2SnS_2$ , що знаходиться на перетині перерізів  $Tl-SnS_2$  та  $Sn-Tl_4SnS_4$ . Якщо квазібінарним є  $Tl-SnS_2$ , то необхідно встановити фазовий склад ще однієї точки -  $Tl_2Sn_3S_3$ , що лежить на перетині перерізів  $Tl_2Sn_2S_3-Sn$  та  $Tl-SnS$ . В іншому випадку необхідно встановити фазовий склад ще двох експериментальних точок:  $Tl_6SnS_3$  і  $Tl_4Sn_4S_7$  на перетинах перерізів  $Tl_2S-Sn$  та  $Tl-Tl_4SnS_3$ ,  $SnS-Tl_4SnS_4$  та  $S-Tl_2Sn_2S_3$ , відповідно (Рис.2.).

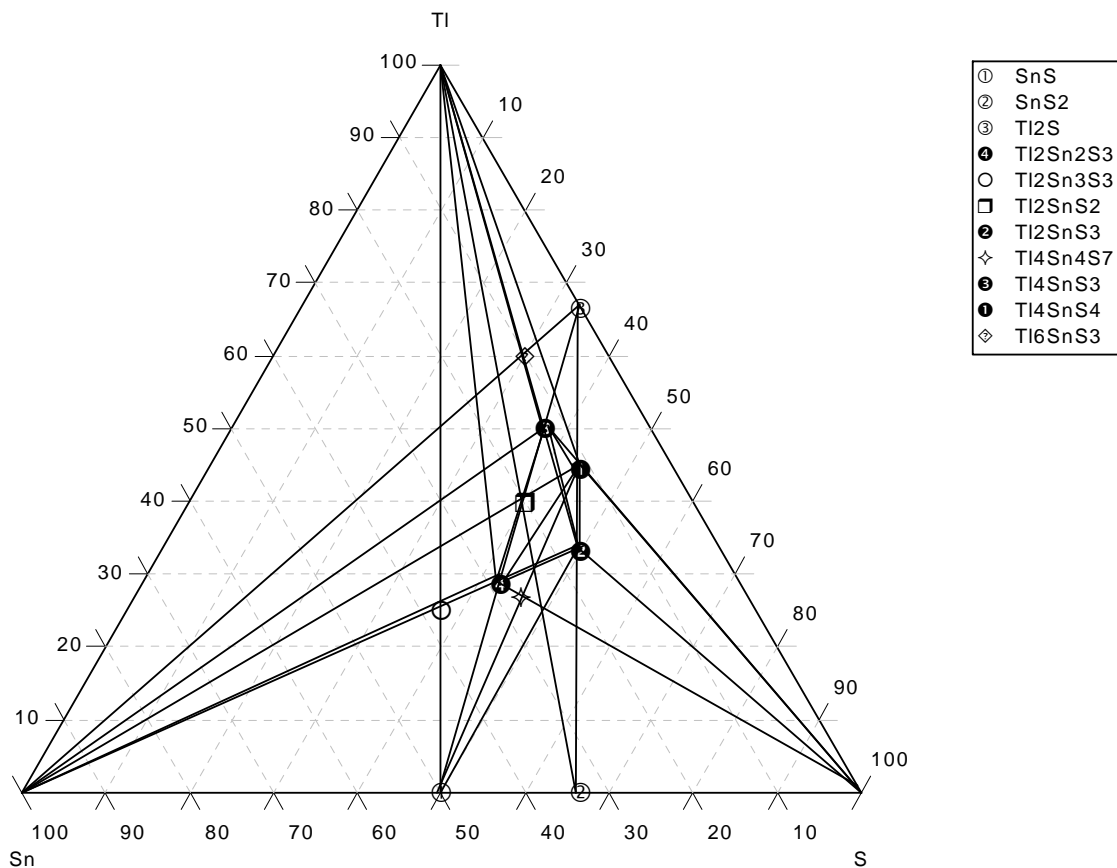


Рис.1. Можливі квазібінарні перерізи системи Tl-Sn-S

<b>Tl<sub>2</sub>SnS<sub>2</sub> (1)</b>			
Tl-SnS <sub>2</sub>		Sn-Tl <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub>	
<b>Tl<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (2)</b>		<b>Tl<sub>6</sub>SnS<sub>3</sub> (3)</b>	
Tl <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -Sn	Tl-SnS	Tl <sub>2</sub> S-Sn	Tl-Tl <sub>4</sub> SnS <sub>3</sub>
<b>Tl<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub>S<sub>7</sub> (4)</b>			
SnS-Tl <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub>		S- Tl <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	

Рис.2. Схема експериментального дослідження системи Tl-Sn-S

Таким чином, проведена за літературними даними триангуляція системи Tl-Sn-S показала, що для експериментального встановлення квазібінарності перерізів та встановлення вторинних тернарних систем необхідно здійснити синтез і фазовий аналіз максимум 4 зразків. На основі триангуляції системи Tl-Sn-S розроблено план експериментального дослідження фазових рівноваг у даній системі.

#### ЛІТУРАТУРА

1. Уфимцев В.Б., Лобанов А.А. Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия. – 1981. – 216с.
2. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худ олій В.О. Гетерогенні рівноваги Ужгород. - ВАТ Вид-во "Закарпаття".- 2003. - 212с.
3. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. - М.: Металлургия.- 1972. – 304с.
4. Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука.- 1975.-220с.
5. Kabre S., Guiltard M., Fhahaut S. Sur le diagramme de phases du system thallium – soufre // C.R. Acad. Sci. Paris.- 1974.- Т.С278, №16.- P. 1043-1046.
6. Староста В.И. Взаимодействие в системах Tl<sub>2</sub>S(Se)-Si(Ge, Sn)S<sub>2</sub>(Se<sub>2</sub>) и получение монокристаллов образующихся сложных халькогенидов: Дис. канд. хим. наук. – Ужгород, 1984. – 147 с.

## TRIANGULATION OF THE Tl – Sn – S SYSTEM

**Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Peresh E.Yu.**

The triangulation of the Tl – Sn - S system carried out according to the literature data. Established that it's necessary maximally 4 experimental points investigate to establishing the quasibinaries of this system.