

М.Й.Філеп, М.Ю.Сабов, А.М.Соломон, І.Є.Барчій, Є.Ю.Переш

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$ 

Методами диференційного термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів досліджено характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$ . Вперше побудовано фазову діаграму перерізу  $Tl_2Te-Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te$  та просторову діаграму стану системи  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$ . Встановлено, що система  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$  є квазіпотрійною у всьому концентраційному інтервалі, уточнено проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник.

*ВСТУП.* Одним із методів покращення термоелектричної добротності матеріалів є пониження фононної складової теплопровідності шляхом використання твердих розчинів на основі фаз із високими термоелектричними параметрами [1]. У цьому аспекті система  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$  викликає певний науковий та практичний інтерес, оскільки вона сформована бінарними фазами з високою термоелектричною ефективністю [2, 3]. Окрім того, у системах  $Tl_2Te-Sn(Pb)Te$  утворюються проміжні фази  $Tl_4Sn(Pb)Te_3$ , що також відносяться до перспективних термоелектричних матеріалів [4].

Згідно з літературними даними, у системі  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$  утворюються неперервні ряди твердих розчинів (НРТР) на перерізах  $SnTe-PbTe$  [5] та  $Tl_4SnTe_3-Tl_4PbTe_3$  [6, 7]. Однак автори робіт [8, 9] розглядають часткові системи  $Tl_2Te-Tl_4Sn(Pb)Te_3$  перерізів  $Tl_2Te-Sn(Pb)Te$  як неквазібінарні, що суперечить даним робіт [10–12], згідно з якими в обох часткових системах формуються неперервні ряди твердих розчинів.

З огляду на це метою даної роботи було уточнити фазові рівноваги у квазіпотрійній системі  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$ , встановити межі існування твердих розчинів та координати точок нонваріантних процесів.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.* Вихідні бінарні сполуки  $Tl_2Te$ ,  $SnTe$  та  $PbTe$  одержували з елементарних компонентів (ТІ-000, Sn-ОВЧ, Pb-ОВЧ-000 (0.99995), Te-ТВ-4 (0.99997)) у вакуумованих до 0.133 Па кварцевих ампулах. Синтез проводили прямим одно-температурним методом, технологічні режими підбирали на основі  $T-x$  діаграми стану компонентів, які приймали участь у хімічній взаємодії.

Отримані халькогеніди ідентифікували ме-

тодами диференційно-термічного (ДТА, комбінована хромель-алюмелева термопара, нагрів здійснювали за допомогою програмованого нагрівача РИФ-101) та рентгенівського фазового аналізу (РФА, дифрактометр ДРОН-4,  $CuK_{\alpha}$ -випромінювання, Ni-фільтр) шляхом співставлення експериментальних та літературних даних.

Для вивчення характеру взаємодії у системі  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$  було вирішено дослідити політермічний переріз  $Tl_2Te-Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te$ . З цією метою із вихідних бінарних сполук синтезували 10 сплавів, отримані зразки досліджували методами ДТА та РФА. На дифрактограмах зразків, які знаходяться у концентраційному інтервалі 10–60 % мол.  $Tl_2Te$ , спостерігали дві системи рефлексів, що відповідають кубічній (НРТР на основі  $SnTe$  та  $PbTe$ ) та тетрагональній фазам (НРТР на основі  $Tl_4SnTe_3$  та  $Tl_4PbTe_3$ ), а в інтервалі концентрацій 64–100 % мол.  $Tl_2Te$  — лише тетрагональній фазі.

За допомогою програми UnitCell [13] у відповідних концентраційних інтервалах розраховували параметри ґратки окремих фаз (рис. 1). Лінійна зміна параметрів ґратки в інтервалі концентрацій 64–100 % мол.  $Tl_2Te$  свідчить про утворення в цих межах твердих розчинів. Сталість параметрів ґратки кубічної фази в інтервалі концентрацій 10–64 % мол.  $Tl_2Te$  вказує на вузьку область граничних твердих розчинів з боку системи  $SnTe-PbTe$  (до 10 % мол.).

Політермічний переріз  $Tl_2Te-Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te$  (рис. 2) при високих температурах перетинає поля первинних кристалізацій  $\alpha$ -фази на основі твердого розчину  $Sn_xPb_{1-x}Te$  ( $L+\alpha$ ),  $\beta$ -фази на основі твердого розчину  $Tl_4Sn_xPb_{1-x}Te_3$  ( $L+\beta$ ) та евтектики ( $L+\alpha+\beta$ ), а при низьких температурах — поля існування  $\alpha$ -,  $\beta$ -твердих розчинів

та евтектичної суміші  $\alpha+\beta$ . Гілки первинних кристалізацій  $\alpha$ - та  $\beta$ -кристалів, які утворюють ліквідус системи, перетинаються у точці з координатами: 50 % мол.  $Tl_2Te$ , 841 К. Переріз  $Tl_2Te-Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te$  є квазібінарним у підсолідусній частині. Причиною цього є те, що він перетинає дві вторинні квазіпотрійні системи, є з'єднувальною прямою між двома вторинними системами  $Tl_2Te-Tl_4SnTe_3-Tl_4PbTe_3$  та  $Tl_4SnTe_3-Tl_4PbTe_3-PbTe-SnTe$ , які поділені між собою квазібінарним перерізом  $Tl_4SnTe_3-Tl_4PbTe_3$ .

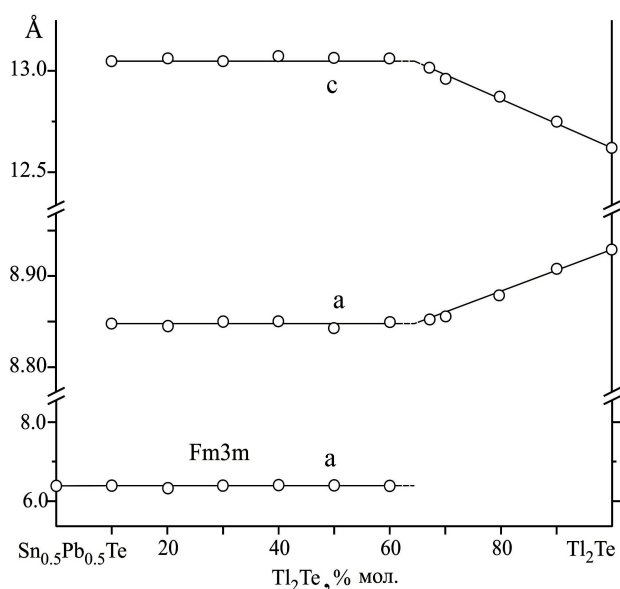


Рис. 1. Зміна параметрів ґратки кубічної та тетрагональної фаз у системі  $Tl_2Te-Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te$ .

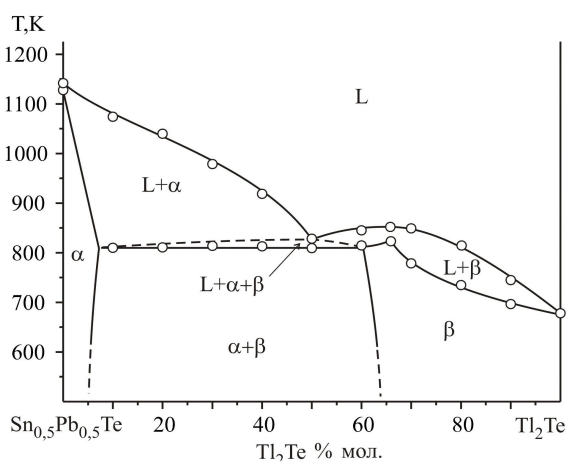


Рис. 2. Фазова діаграма стану перерізу  $Tl_2Te-Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te$ .

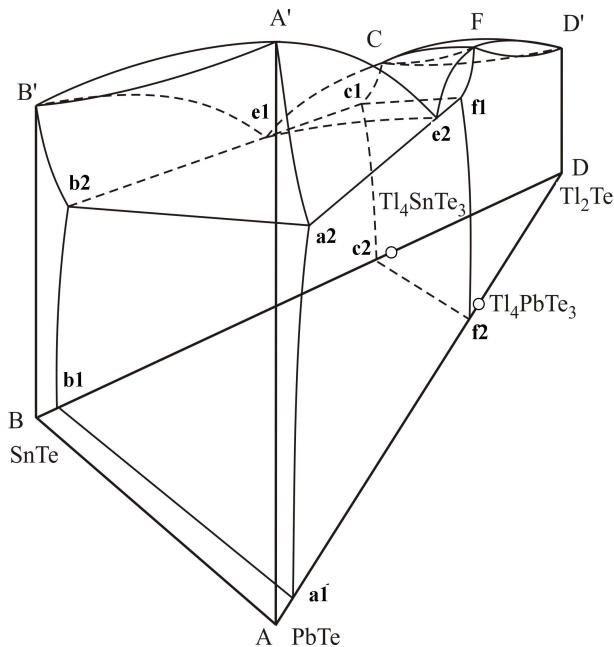


Рис. 3. Діаграма стану квазіпотрійної системи  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$ .

На основі літературних та одержаних нами експериментальних даних побудовано просторову діаграму стану (рис. 3) та проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник (рис. 4) квазіпотрійної системи  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$ .

Система  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$  характеризується перебігом моноваріантного евтектичного процесу, який проходить в інтервалі температур 863—773 К ( $e_2-e_1$ ). Ліквідус потрійної системи  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$  складається з двох поверхонь первинної кристалізації:  $\alpha$ -фази ( $A'-B'-e_1-e_2-A'$ ) та  $\beta$ -фази ( $F-e_2-e_1-C-D'-F$ ). Солідус системи складається з трьох поверхонь:  $A'-B'-b_2-a_2-A'$  (відповідає повній кристалізації  $\alpha$ -фази),  $F-f_1-c_1-C-D'-F$  (повна кристалізація  $\beta$ -фази) та  $f_1-e_2-a_2-b_2-e_1-c_1-f_1$  (сумісна кристалізація  $\alpha$ - та  $\beta$ -фази). Граничні тверді розчини на основі  $\alpha$ -фази не перевищують 6 % мол.  $Tl_2Te$ , а на основі  $\beta$ -фази займають значний концентраційний інтервал від 64 до 100 % мол.  $Tl_2Te$ .

На рис. 4 наведено проекцію поверхні ліквідусу системи  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$  на концентраційний трикутник. Вона складається з двох полів первинної кристалізації:  $\alpha$ -твердого розчину, який обмежений лініями  $PbTe-SnTe-e_1-e_2-PbTe$  та  $\beta$ -твердого розчину, який обмежений лініями  $Tl_4PbTe_3-e_2-e_1-Tl_4SnTe_3-Tl_2Te-Tl_4PbTe_3$ .

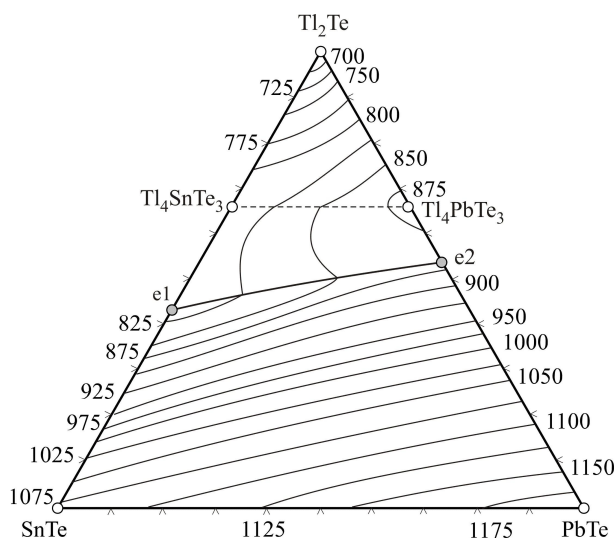


Рис. 4. Проекція поверхні ліквідусу системи  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$  на концентраційний трикутник.

Поверхні первинних кристалізацій перетинаються вздовж лінії моноваріантної рівноваги  $e_1-e_2$ , на якій в інтервалі температур 773—863 К проходить евтектичний процес  $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ .

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, вперше побудовано фазову діаграму перерізу  $Tl_2Te-Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te$  та просторову діаграму стану системи  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$ . Встановлено, що система  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$  є квазіпотрійною у всьому концентраційному інтервалі. Одержані результати дозволили підібрати раціональні склади та оптимальні технологічні умови синтезу зразків, що дає можливість при вивченні їх термоелектричних властивостей встановити кореляції склад—властивість.

**РЕЗЮМЕ.** Методами дифференціального термического (ДТА) и рентгеновского фазового (РФА) анализом исследован характер физико-химического взаимодействия в квазитройной системе  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$ . Впервые построена фазовая диаграмма разре-

за  $Tl_2Te-Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te$  и пространственная диаграмма состояния системы  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$ . Установлено, что система  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$  квазитройная во всем концентрационном интервале, уточнена проекция поверхности ликвидуса на концентрационный треугольник.

**SUMMARY.** The physico-chemical interaction in quasiternary system  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$  was investigated by differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction. For the first time the phase diagram of the  $Tl_2Te-Sn_{0.5}Pb_{0.5}Te$  section and dimensional phase diagram of the  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$  system was build. Established that system  $Tl_2Te-SnTe-PbTe$  is quasiternary in all concentration range, the projection of the liquidus surface on concentration triangle was refined.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Шевельков А.В. // Успехи химии. -77, № 1. -С. 3—21.
2. Madelung O., Rossler U., Schulz M. (ed.). Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I, Landolt-Bornstein ser. -Vol. III / 41C. -Berlin: Springer, 1998.
3. Rowe D.M. CRC handbook of thermoelectrics. -London: CRC Press, 1995.
4. Atsuko Kosuga, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaoka // Mater. Res. Soc. -2006. -886. -P. 063705 1-4.
5. Volykhov A.A., Yashina L.V., Shtanov V.I. // Inorg. Materials. -2006. -42, № 6. -P. 596—604.
6. Бабанлы М.Б., Али Аларик Готук, Кулиев А.А. // Неорган. материалы. -1979. -15, № 7. -С. 1292—1293.
7. Філен М.Й., Сабов М.Ю. // Вісн. Ужгород. націон. ун-ту. Сер. Хімія. -2008. -Вип. 20. -С. 102—104.
8. Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Неорган. материалы. -1979. -15, № 8. -С. 1356—1361.
9. Берг Л.Г., Латыпов З.М., Четкин Р.М. // Докл. АН СССР. -1969. -185, № 2. -С. 335—337.
10. Gawel W., Zaleska E., Maskiewicz E. // J. thermal analysis. -1990. -36. -P. 2323—2327.
11. Малаховська Т.О. // Наук. вісник Ужгород. націон. ун-ту. Сер. Хімія. -2011. -Вип. 26. -С. 16—18.
12. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчий І.С., Переш Є.Ю. // Там же. -2008. -Вип. 19. -С. 8—10.
13. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. // Mineralog. Magazine. -1997. -61. -P. 65—77.