

УДК 541.123.6:546.22/23

СИСТЕМЫ  $TlSbS_2$ - $Sb_2Te_3$ ( $TlSbTe_2$ )

Я.И.Джафаров

Бакинский государственный университет

e-mail: info@bsu.az

Методами ДТА, РФА и МСА, а также измерением микротвердости изучены системы  $TlSbS_2$ - $Sb_2Te_3$  (I) и  $TlSbS_2$ - $TlSbTe_2$  (II), построены их фазовые диаграммы. Показано, что система (I) квазибинарна и относится к эквектическому типу с ограниченными твердыми растворами на основе  $TlSbS_2$  (до 3 мол.%) и  $Sb_2Te_3$  (до 7 мол.%). Система (II) квазибинарна при температурах ниже 700К и также характеризуется эктектическим равновесием. На основе компонентов образуются до 10 ( $TlSbS_2$ ) и 18 мол.% ( $TlSbTe_2$ ) твердые растворы.

**Ключевые слова:** халькогениды таллия и сурьмы, фазовые диаграммы, эктектические равновесия

Халькогениды таллия и сурьмы являются хорошо зарекомендовавшими себя функциональными материалами. Многие из них обладают интересными сочетаниями полупроводниковых, фото-, термо-, сегнетоэлектрических и др. свойств [1-3]. Для улучшения функциональных характеристик известных и поиска новых халькогенидных фаз на основе этих элементов целесообразно исследование четверных систем типа  $Tl-Sb-X-X'$  (X, X'-S, Se, Te). При этом наибольший интерес представляют взаимные системы  $3Tl_2X+Sb_2X'_3 \leftrightarrow 3Tl_2X'+Sb_2X_3$ . Ранее нами была изучена система  $3Tl_2S+Sb_2Se_3 \leftrightarrow 3Tl_2Se+Sb_2S_3$  [4-5].

Характер взаимодействия компонентов во взаимной системе  $3Tl_2S+Sb_2Te_3 \leftrightarrow 3Tl_2Te+Sb_2S_3$  до сих пор не исследован. В настоящей работе приводят-

ся результаты исследований фазовых равновесий по разрезам  $TlSbS_2$ - $Sb_2Te_3$ ( $TlSbTe_2$ ) указанной системы.

Физико-химические характеристики соединений  $Sb_2Te_3$ ,  $TlSbS_2$ ,  $TlSbTe_2$  приведены в [1, 6-9]. Соединения  $Sb_2Te_3$  и  $TlSbS_2$  плавятся конгруэнтно при температурах 893К [1] и 755К [6] соответственно, а  $TlSbTe_2$  - инконгруэнтно при 755К [7].

Указанные соединения имеют следующие кристаллографические параметры:  $Sb_2Te_3$  (ромбоэдр., пр. гр.  $R\bar{3}m - D_{3d}^5$ ,  $a=4.38$ ,  $c=30.4 \text{ \AA}$  [1]),  $TlSbS_2$  (ромбоэдр., пр. гр.  $R3m$ ,  $a=9.519$ ,  $c=7.364 \text{ \AA}$  [8]),  $TlSbTe_2$  (ромбоэдр., пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $a=4.425$ ,  $c=23.30 \text{ \AA}$  [9]).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы систем  $TlSbS_2$ - $Sb_2Te_3$  ( $TlSbTe_2$ ) готовили из соответствующих исходных соединений сплавлением в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах, с последующим гомогенизирующим отжигом несколько (на 20-30 К) ниже солидуса в течение 800ч. Исходные соединения, используемые при приготовлении исследуемых сплавов, синтезировали сплавлением элементарных компонентов в откачанных и запаянных кварцевых ампулах и идентифи-

цировали методами ДТА и РФА. Конгруэнтно плавящиеся соединения  $TlSbS_2$ ,  $Sb_2Te_3$  легко получают в однородном виде при охлаждении расплавленной смеси стехиометрических количеств элементов. Для получения соединения  $TlSbTe_2$ , образующегося по перитектической реакции в гомогенном виде после охлаждения его расплава, произведен отжиг при температуре 720К в течение 300ч.

Отожженные сплавы исследуемых систем были исследованы методами ДТА (пирометр НТР-70, хромель-алюмелевые термопары) и РФА (дифрактометр ДРОН-3,  $\text{CuK}_\alpha$  – излучение). Для уточнения границ

фазовых областей ниже солидуса, особенно областей гомогенности твердых растворов, использовали измерения микротвердости (прибор ПМТ-3, нагрузка 20 г) и микроструктурный анализ (МИМ-7).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ДТА исследований систем  $\text{TlSbS}_2\text{-Sb}_2\text{Te}_3(\text{TlSbTe}_2)$  приведены в таблице. На их основе построены диаграммы состояния этих систем (рис.1, 2).

Результаты ДТА и измерений микротвердости систем  $\text{TlSbS}_2\text{-Sb}_2\text{Te}_3(\text{TlSbTe}_2)$

Система	мол.% $\text{TlSbS}_2$	Температура термических эффектов, К		Н $\mu$ , МПа
		Изотермические	Политермические	
$\text{TlSbS}_2\text{-Sb}_2\text{Te}_3$	100	755	-	630
	95	657	657-745	640
	90	658	658-740	638
	80	657	657-700	642
	70	655	655-	610,640
	60	655	655-780	608,642
	50	653	653-805	612
	40	652	652-815	610
	30	655	655-825	608
	20	658	658-848	610
	10	652	652-870	615
	5	-	675-880	608
	0	895	-	590
$\text{TlSbS}_2\text{-TlSbTe}_2$	100	755	-	630
	95	-	695-740	650
	90	658	658-720	660
	80	655	655-	658
	70	655	655-705	538,655
	60	657	657-720	540,658
	50	653	653-730	537
	40	652	652-735	542
	30	655	655-740	535
	20	657	657-745-760	540
	10	-	715-748-775	530
	5	-	735-750-778	520
	0	753	753-780	490

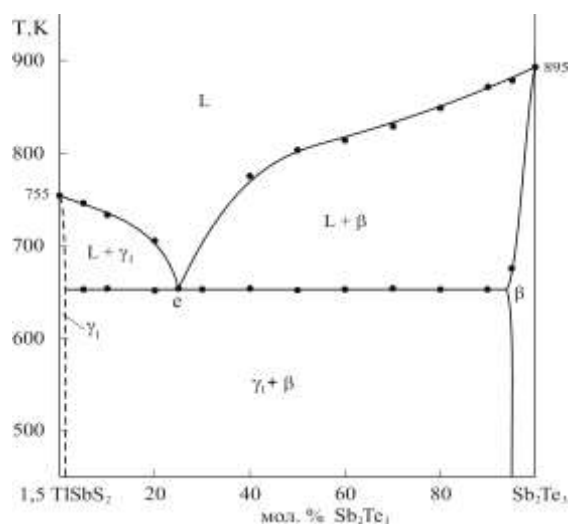


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{TlSbS}_2\text{-Sb}_2\text{Te}_3$

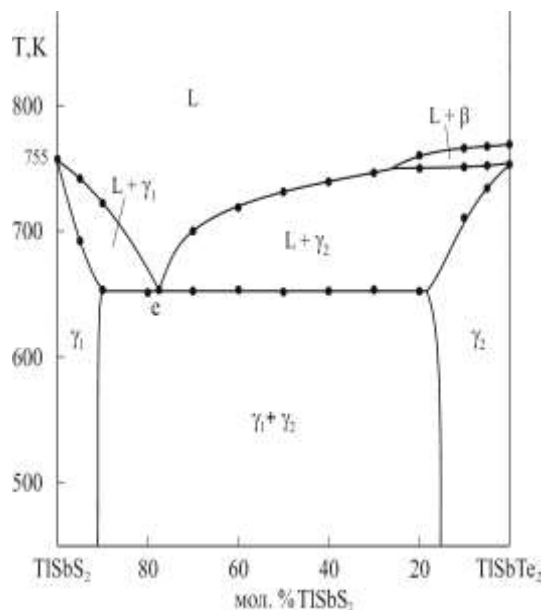


Рис. 2. Диаграмма состояния системы  $\text{TlSbS}_2\text{-TlSbTe}_2$

Из рис.1 следует, что система  $\text{TlSbS}_2\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  является квазибинарной и образует эвтектическую диаграмму состояния с граничными твердыми растворами  $\gamma_1$  и  $\beta$  ( $\gamma_1$  и  $\beta$  твердые растворы на основе  $\text{TlSbS}_2$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ). Эвтектика имеет состав 25 мол.%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и плавится при 655К.  $\beta$ -твердые растворы имеют наибольшую область гомогенности при температуре эвтектики (~7 мол.%). С уменьшением температуры область гомогенности сужается и при температуре 450 К составляет ~5 мол.%. Область гомогенности  $\gamma_1$ - фазы составляет ~2-3 мол.%.

Система  $\text{TlSbS}_2\text{-TlSbTe}_2$  (рис.2) неквазибинарна в виду incongruentного характера плавления  $\text{TlSbTe}_2$ . Однако ниже 700К эту систему можно считать квазибинарной. Ликвидус состоит из трех ветвей, относящихся к первичной кристаллизации  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\beta$ -фаз ( $\gamma_2$ -твердые растворы на

основе  $\text{TlSbTe}_2$ ). Ниже ликвидуса в области составов 75-100% мол.%  $\text{TlSbTe}_2$  наблюдается кривая моновариантной перитектической реакции  $L + \beta \leftrightarrow \gamma_2$ . Эвтектика имеет состав 24 мол.%  $\text{TlSbTe}_2$  и плавится при 655К.  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ -твердые растворы имеют максимальные области гомогенности при температуре эвтектики (10 и 18 мол.% соответственно). При температуре 500К области гомогенности  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ -фаз составляют 8 и 15 мол.% соответственно.

Другие методы исследования подтверждают построенные диаграммы состояния. В частности, измерение микротвердости (табл.) показывает, что в каждой исследованной системе наблюдаются две серии значений микротвердости, относящихся к исходным соединениям. Значения микротвердости в области твердых растворов монотонно увеличиваются, а в гетерогенных областях остаются постоянными.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Д., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые

халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука. 1975. 220 с.

2. Ashraf I.M., Elshaikh H.A., Badr A.M.// Phys.status solidi. B.2004.241. №4. P.885.
3. Zhang Li-li, Zhang Jian-zhong De-chang.// J. Power Sources. 2008. 32. №8. P.543.
4. Джафаров Я.И., Мирзоева А.М., Шихиев Ю.М., Бабанлы М.Б.//Азерб. Хим. журнал.2006. №2. С.161.
5. Джафаров Я.И., Мирзоева А.М., Бабанлы М.Б. // Ж. неорганической химии. 2008.Т.53. №1. С.146.
6. Jumas Jean-Claude, Olivier-Fourcade J., Rey N.,Philippot E. // Rev.chim. miner.1985. 22. №5. P.651.
7. Бабанлы М.Б., Азизулла Ахмаджар, Кулиев А.А. // Ж. неорганической химии. 1985.Т.30. №4. С.1051.
8. Dikson F.W., Radtke A.S.//Amer-Miner.1978. v.63. №7/8. P.720.
9. Ворошилов Ю.В., Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.Я. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов. М.: Наука. 1989. 224с.

### *TlSbS<sub>2</sub>- Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(TlSbTe<sub>2</sub>) SİSTEMLƏRİ*

*Y.İ. Cəfərov*

*DTA, RFA, MSA və mikrobərkliyin ölçülməsi üsulları ilə TlSbS<sub>2</sub>- Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(TlSbTe<sub>2</sub>) sistemləri tədqiq olunmuş və onların faza diaqramları qurulmuşdur.*

### *TlSbS<sub>2</sub>- Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(TlSbTe<sub>2</sub>) SYSTEMS*

*Y.I.Jafarov*

*Using DTA, X-ray diffraction, MSA methods and the measurement of microhardness systems TlSbS<sub>2</sub>- Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (I) and TlSbS<sub>2</sub>- TlSbTe<sub>2</sub> (II) have been studied, phase diagrams of these systems have been constructed. It found that the system (I) is quasibinary and belongs to eutectic type with limited solid solution on the basis of TlSbS<sub>2</sub> (up to 3 mol%) and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (up to 7 mol%). The system (II) is quasibinary at temperatures below 700 K and characterised by eutectic equilibrium. Up to 10 (TlSbS<sub>2</sub>) and 18 mol% (TlSbTe<sub>2</sub>) solid solutions are formed on the basis of components.*