

УДК 541.123.3:546.22

## КВАЗИБИНАРНЫЕ РАЗРЕЗЫ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Tl-Sb-S

Я.И.Джафаров, А.М.Мирзоева, М.Б.Бабанлы

*Бакинский государственный университет  
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: info@bsu.az*

*В работе на основании термодинамического анализа направления смещений возможных твердофазных равновесий в системе Tl-Sb-S прогнозирована квазибинарность разрезов  $Tl_3SbS_3$ -Sb и  $TlSbS_2$ -Sb. Методами ДТА и РФА, а также измерением электродвижущих сил (ЭДС) концентрационных относительно таллиевого электрода цепей в интервале температур 300-390 К исследованы фазовые равновесия в указанных системах. Показано, что оба разреза квазибинарны и образуют фазовые диаграммы с монотектическим и эвтектическим равновесиями.*

**Ключевые слова:** система Tl-Sb-S, сульфиды таллия-сурьмы, фазовая диаграмма, квазибинарный разрез, система  $Tl_3SbS_3$ -Sb, система  $TlSbS_2$ -Sb.

## ВВЕДЕНИЕ

Тройная система Tl-Sb-S представляет интерес в связи с перспективностью тиостибнитов таллия, обладающих ценными полупроводниковыми, фото-, термоэлектрическими, магнитными и др. свойствами для применения в электронной технике [1,2].

Фазовые равновесия в системе Tl-Sb-S изучены в ряде работ. Согласно [3], в квазибинарной системе  $Tl_2S$ - $Sb_2S_3$  образуются тройные соединения  $TlSbS_2$ ,  $Tl_3SbS_3$  и  $TlSb_5S_8$ . Первые два плавятся конгруэнтно при 757 и 615К соответственно, а третье – с разложением по перитектической реакции при 695К. На T-x диаграмме, построенной в [4], нашли отражение два тиостибнита таллия -  $TlSbS_2$  и  $Tl_3SbS_3$ , плавящиеся конгруэнтно при 753 и 603К. В работах [5-7] представлены уточненные варианты фазовой диаграммы этой квазибинарной системы, согласно которой таллий с сурьмой образует четыре сульфида  $TlSb_5S_8$ ,  $TlSb_3S_5$ ,  $TlSbS_2$  и  $Tl_3SbS_3$ . Первые два соединения плавятся инконгруэнтно при 693К и 683К, а два по-

следующих – конгруэнтно при 755 и 610К соответственно [7].

В работе [8] при изучении квазибинарного разреза  $TlSbS_2$ -S выявлено тройное соединение  $TlSbS_3$ .

Согласно [9], квазибинарными являются также разрезы  $TlSbS_2$ -Tl,  $Tl_2S$ -Sb,  $Tl_2S$ - $Tl_2SbS_2$  и  $Tl_2SbS_2$ -Sb. Разрез  $TlSbS_2$ -Tl характеризуется образованием трех химических соединений -  $Tl_2SbS_2$ ,  $Tl_4SbS_2$  и  $Tl_5SbS_2$ . Первые два плавятся конгруэнтно при 613 и 683К, а третье - с разложением по перитектической реакции при 663К. Три последующих разреза имеют фазовые диаграммы с монотектическим и эвтектическим равновесиями.

Кристаллические структуры тиостибнитов таллия изучены в ряде работ, результаты которых представлены в [10].

Анализ вышеприведенных литературных данных показывает их противоречивость и недостаточность для установления полной взаимосогласованной картины фазовых равновесий в системе Tl-Sb-S.

## ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Проведенный нами детальный анализ данных [9] показывает, что образование на разрезе  $TlSbS_2$ -Tl тройных соединений  $Tl_2SbS_2$ ,  $Tl_4SbS_2$  и  $Tl_5SbS_2$ , не соответствующих возможным степеням окисления таллия и сурьмы, недостаточно обосновано.

Например, авторами [9] рентгенограммы этих соединений не индцированы, а их сопоставление с литературными данными [10] для известных бинарных и тройных соединений системы показывает, что дифрактограмма  $Tl_2SbS_2$  состоит из совокуп-

ности линий отражения  $Tl_3SbS_3$  и элементарной сурьмы, а  $Tl_4SbS_2$  – в основном из дифракционных линий  $Tl_2S$  и  $Tl_3SbS_3$ .

Мы полагаем, что эта противоречивость связана с неудачным планированием эксперимента авторами [9].

Проведенный нами термодинамический анализ ряда твердофазных равновесий, в том числе  $Tl_3SbS_3+Sb \leftrightarrow Sb_2S_3+3Tl$ ,  $2Tl_3SbS_3+Sb \leftrightarrow 3TlSbS_2+3Tl$  и  $3TlSbS_2+Sb \leftrightarrow 2Sb_2S_3+3Tl$  показал, что они

сильно смещены влево. Так как соединения  $Tl_3SbS_3$  и  $TlSbS_2$  плавятся конгруэнтно, можно предположить, что квазибинарность сечений  $Tl_3SbS_3-Sb$  и  $TlSbS_2-Sb$  более вероятна.

Учитывая это, мы продолжили исследование системы  $Tl-Sb-S$ . В данной работе определены квазибинарные разрезы этой системы и представлены результаты по фазовым равновесиям в них.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения фазовых равновесий по разрезам  $Tl_3SbS_3-Sb$  и  $TlSbS_2-Sb$  предварительно были синтезированы и идентифицированы исходные тройные соединения. Синтезы проводили сплавлением элементарных компонентов в условиях вакуума ( $\sim 10^{-2}$  Па) при температурах несколько (30-50 К) выше их температур плавления.

Сплавы исследуемых систем готовили из вышеуказанных тройных соединений и элементарной сурьмы также методом сплавления. Снятием термограмм неотожженных литых сплавов определяли температуры солидусов, ниже (20-50<sup>0</sup>) которых их отжигали в течение длительного времени (800-1000 ч).

Исследования проводили методами ДТА (пирометр НТР-74, хромель-

алюмелевые термодпары), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker), измерением микротвердости (микротвердомер ПМТ-3) и ЭДС концентрационных цепей типа

(-)  $Tl$  (тв) / глицерин+KCl+TlCl / (Tl-Sb S) (тв) (+) (1)

в интервале температур 300-390 К.

Метод ЭДС использован нами также для изучения твердофазных равновесий по ранее изученным разрезам  $Tl_2S-Sb_2S_3$  и  $TlSbS_2-S$ . В цепях типа (1) левым электродом служил металлический таллий, а правыми электродами – равновесные сплавы по исследуемым разрезам. Методики составления цепей типа (1) и измерений ЭДС подробно приведены в [11].

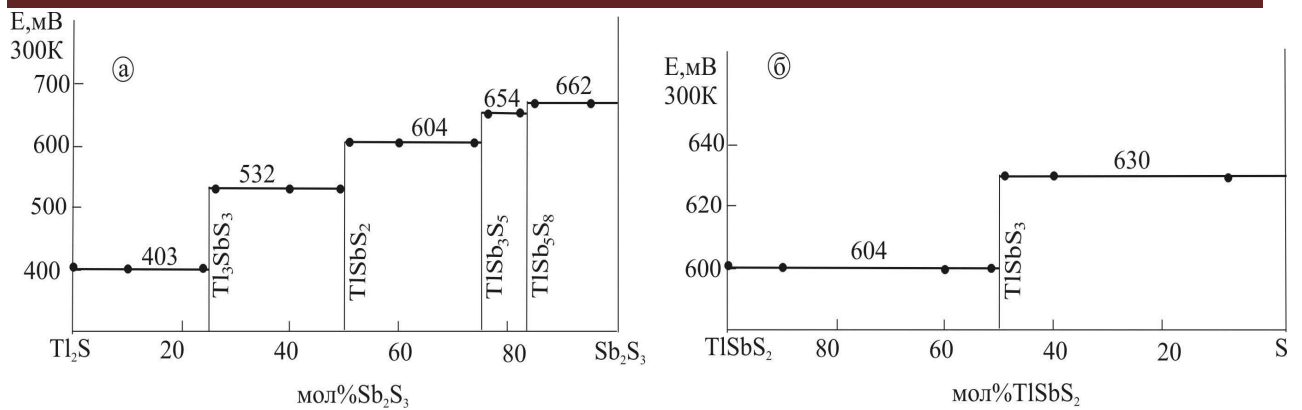
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, б приведены графики концентрационных зависимостей ЭДС цепей типа (1) для разрезов  $Tl_2S-Sb_2S_3$  и  $TlSbS_2-S$ . Эти зависимости находятся в полном соответствии с Т-х диаграммами соответствующих систем – значения ЭДС остаются постоянными в двухфазных областях и скачкообразно меняются на границах их раздела, т.е. при стехиометрических составах соединений  $TlSb_5S_8$ ,  $TlSb_3S_5$ ,  $TlSbS_2$  (рис. 1а) и  $Tl_3SbS_3$  (рис. 1б).

Построенные Т-х,  $H_m$ -х и Е-х диаграммы систем  $Tl_3SbS_3-Sb$  и  $TlSbS_2-Sb$

представлены на рис. 2 и 3. Обе системы являются квазибинарными и характеризуются наличием широких областей расслаивания.

**Система  $TlSbS_2-4Sb$**  (рис. 2а) образует фазовую диаграмму с монотектическим ( $m_1$ ) и эвтектическим ( $e_1$ ) равновесиями. Эвтектика имеет состав 95 мол%  $TlSbS_2$  и кристаллизуется при 735 К. Точка монотектики имеет координаты 10 мол%  $TlSbS_2$  и 890 К. При температуре монотектики область расслаивания простирается до 90 мол%  $TlSbS_2$ .



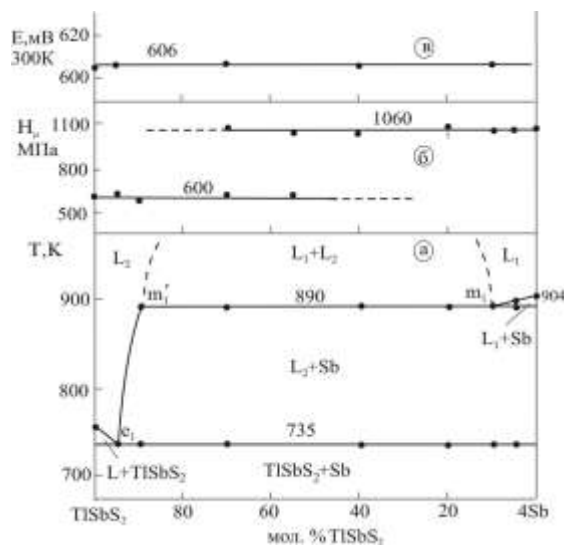
**Рис.1.** Графики концентрационных зависимостей ЭДС цепей типа (1) для разрезов Tl<sub>2</sub>S-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (а) и TlSbS<sub>2</sub>-S (б).

**Система Tl<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>-7Sb** (рис.3а) также имеет фазовую диаграмму с монотектическим (m<sub>2</sub>) и эвтектическими (e<sub>2</sub>) равновесиями. Эвтектика имеет координаты 97 мол% Tl<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> и 605К, а монотектика – 10мол% Tl<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> и 885К. Область расслаивания двух жидких фаз охватывает интервал составов 10-93 мол% Tl<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>.

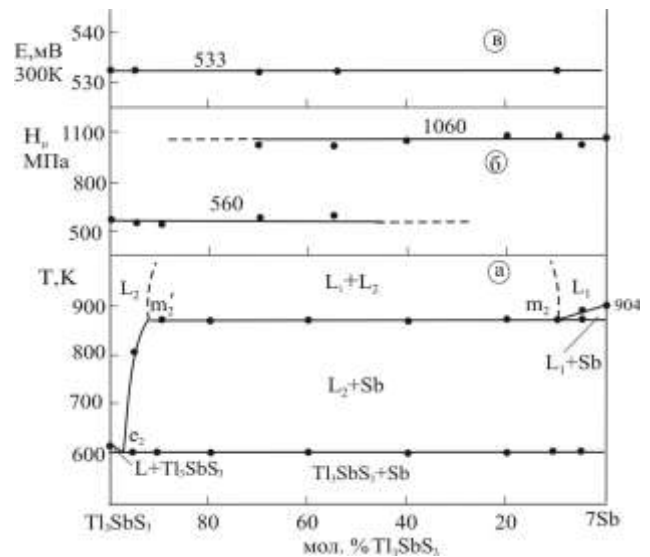
По обоим разрезам взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии незначительна (менее 1мол%).

Результаты РФА, а также измерений микротвердости и ЭДС подтвердили правильность построения фазовых диаграмм

TlSbS<sub>2</sub>-4Sb и Tl<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>-7Sb. Дифракционные картины сплавов обоих разрезов состояли из совокупности линий отражения исходных компонентов. Микротвердости исходных сульфидов и элементарной сурьмы в сплавах этих систем сохраняют свои значения (рис.2б, 3б). Значения ЭДС постоянны независимо от валового состава сплавов и равны соответствующим данным для соединений TlSbS<sub>2</sub> и Tl<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> [12]. Совокупность указанных данных доказывает, что сплавы обеих систем состоят из двухфазных смесей исходных компонентов.



**Рис.2.** Фазовая диаграмма (а), зависимости микротвердости (б) и ЭДС концентрационных цепей типа (1) от состава системы TlSbS<sub>2</sub>-4Sb.



**Рис.3.** Фазовая диаграмма (а), зависимости микротвердости (б) и ЭДС концентрационных цепей типа (1) от состава системы Tl<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>-7Sb.

Таким образом, в системе Tl-Sb-S квазибинарными являются разрезы Tl<sub>2</sub>S-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,

TlSbS<sub>2</sub>-S, TlSbS<sub>2</sub>-Sb и Tl<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>-Sb, а не указанные в работе [9].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лазарев В.Б., Беруль С.И., Салов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах  $A^I-B^V-C^{VI}$ . М.:Наука. 1982. 150 с.
2. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. 2008. т.77. №1. С.3-21.
3. Bohac P., Bronnimann E., Caumann A. On ternary compound  $TlSbS_2$  and its photoelectric properties. // Mater.Res.Bull. 1974. v.9. N8. p.1033-1040.
4. Ботгрос И.В., Збигли К.Р., Степанов Г.И. и др. Фазовые равновесия в системе  $Tl_2S-Sb_2S_3$ . // Изв.АН СССР. Неорган. Материалы. 1976. т.12. №9. С.1545-1548.
5. Кулиев А.А., Бабанлы М.Б., Курбанов А.А. Фазовые равновесия в некоторых системах с участием  $Sb_2S_3$ . // II Всес.конф. по физ.-хим. основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. М.:Наука. 1983. С.58.
6. Jumac J.C., Oliver F.J., Rey N. Etude du systeme  $Tl_2S-Sb_2S_3$  per analyse thermoque differentielle. // Rev.Chim.Miner., 1985. v.22. N5. p.651-665.
7. Бабанлы М.Б. Физико-химические основы получения и термодинамика трехкомпонентных халькогенидов таллия. Дисс.док.хим.наук. М.: МГУ. 1987. 400с.
8. Кириленко В.В., Воробьев Ю.И., Щелоков Р.Н. Система  $TlSbS_2-S$ . // Изв.АН СССР. Неорган.материалы. 1985. т.21. №1. С.139-142.
9. Виноградова И.Л., Кириленко В.В., Щелоков Р.Н. Исследование системы  $Tl-Sb-S$  по квазибинарным разрезам  $TlSbS_2-Tl$ ,  $Tl_2S-Sb$ ,  $Tl_2S-Tl_2SbS_2$ ,  $Tl_2SbS_2-Sb$  // Изв.АН СССР. Неорган.материалы. 1987. т.23. №12. С.1957-1961.
10. Ворошилов Ю.В., Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.Я. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов. М.: Наука. 1989. 224 с.
11. Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: Элм. 2011. 306с.
12. Джафаров Я.И., Имамалиева С.З., Бабанлы М.Б. Твердофазные равновесия в системе  $Tl-Sb-S$  и термодинамические свойства тройных соединений. // Неорг. Материалы. 2011. т. 47. №6. С.654-657.

***Tl-Sb-S SİSTEMİNİN KVAZİBİNAR KƏSİKLƏRİ******Y.İ.Cəfərov, A.M.Mirzəyeva, M.B.Babanlı***

*Tl-Sb-S sistemində mümkün bərkfaza tarazlıqlarının yönəlmə istiqamətinin termodinamik analizinə əsaslanmaqla  $Tl_3SbS_3-Sb$  və  $TlSbS_2-Sb$  kəsiklərin kvazibinarlığı proqnozlaşdırılmışdır. DTA və RFA üsulları, həmçinin mikrobərkliyin və tallium elektroduna nəzərən qatılıq dövrlərinin EHQ-nin ölçülməsilə həmin sistemlərdə faza tarazlıqları tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, hər iki kəsik kvazibinar olub, monotektik və evtektik tarazlıqlara malikdir.*

***Açar sözlər:*** *Tl-Sb-S sistemi,  $Tl_3SbS_3-Sb$  sistemi,  $TlSbS_2-Sb$  sistemi, tallium-stibium sulfidləri, faza diaqramı, kvazibinar kəsik.*

*QUASIBINARY SECTIONS OF Tl-Sb-S PHASE DIAGRAM**Ya.I.Jafarov, A.M.Mirzoyeva, M.B.Babanly*

*Quasi-binary nature of  $Tl_3SbS_3$ -Sb and  $TlSbS_2$ -Sb sections has been prognosticated on the basis of thermodynamic analysis of displacement directions of possible solid-phase equilibriums in the system Tl-Sb-S. Using methods of DTA and XRD, as well as through the measurement of electromotive force (EMF) of thallium electrode of circuits concentration in 300-390 K temperature interval, phase equilibriums in the said systems have been studied. It found that both sections are quasi-binary to form phase diagrams with monotectic and eutectic equilibriums.*

**Keywords:** *Tl-Sb-S system,  $Tl_3SbS_3$ -Sb system,  $TlSbS_2$ -Sb system, thallium-antimony sulphides, phase diagram, quasi-binary section.*

*Redaksiyaya daxil olub 19.11.2012.*