

УДК 544.016.2:(546.683+546.23+546.81)

## ФАЗОВІ РІВНОВАГИ НА КВАЗІБІНАРНИХ ПЕРЕРІЗАХ СИСТЕМИ TlSe–SnSe–Se

Малаховська-Росоха Т.О., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю.

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

Актуальною проблемою сьогодення є впровадження енергоощадних технологій та альтернативних джерел енергії, що безпосередньо пов'язано з пошуком нових ефективних матеріалів. Одним із шляхів пошуку та одержання нових матеріалів з відтворюваними властивостями є дослідження фазових рівноваг в багатокомпонентних системах. В останні роки активізувалися роботи в напрямку покращення термоелектричної ефективності як класичних матеріалів, так і нових матеріалів, зокрема, тернарних сполук за участю Талію [1]. Попередні дослідження термоелектричних властивостей тернарних халькогенідів Талію та елементів головної і побічної підгруп IV групи показали перспективність їх використання в якості високоефективних термоелектричних матеріалів [2].

Мета даної роботи полягала в дослідженні фазових рівноваг у системі TlSe–SnSe–Se. Досягнення мети потребувало постановки та вирішення наступних завдань: провести синтез та ідентифікацію вихідних бінарних компонентів та потрібних сплавів, методами ДТА і РФА дослідити фізико-хімічну взаємодію на квазібінарних перерізах системи TlSe–SnSe–Se, побудувати відповідні діаграми стану.

Детальний аналіз літературних даних стосовно систем, які утворюють потрібну систему TlSe–SnSe–Se, показав, що:

- У системі Sn–Se існують наступні фази: SnSe та SnSe<sub>2</sub>, які плавляться конгруентно (при 1093 та 898 К відповідно), сполука SnSe має поліморфне перетворення при 813 К, що є фазовим переходом другого

роду, тобто здійснюється без зміни кристалічної структури [3].

- У системі Tl–Se утворюються проміжні сполуки складів Tl<sub>2</sub>Se, TlSe і Tl<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Із них Tl<sub>2</sub>Se та TlSe плавляться конгруентно при 663 та 603 К відповідно, а Tl<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> утворюється за перитектичною реакцією: L+Tl<sub>2</sub>Se↔Tl<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [4].

- Система TlSe–SnSe характеризується наявністю двох тернарних сполук Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> та TlSnSe<sub>2</sub>, які утворюються за перитектичними реакціями: L + SnSe ↔ TlSnSe<sub>2</sub> (при 720 К); TlSnSe<sub>2</sub> + TlSe ↔ Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> (при 620 К) [5]. В той же час, при дослідженні системи Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub>, [6] виявлено тернарну сполуку Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, що плавиться конгруентно при 730 К.

- У потрібній системі TlSe–SnSe–Se утворюється тернарна сполука Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, яка існує у вузькому температурному інтервалі: утворюється при 732 К за перитектичною реакцією: L + SnSe<sub>2</sub> ↔ Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> і твердофазно розкладається нижче 655 К згідно реакції: Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> ↔ SnSe<sub>2</sub> + Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>.

Проведена за літературними даними триангуляція системи Tl–Sn–Se [7] показала, що в квазіпотрійній системі TlSe–SnSe–Se квазібінарним є переріз Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>–Se.

Оскільки в літературних джерелах наводилися різні дані про характер плавлення сполуки Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, було поставлене завдання уточнити характер фізико-хімічної взаємодії в системі TlSe–SnSe.

Для дослідження характеру фазових рівноваг в квазіподвійних системах TlSe–SnSe та Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>–Se синтезували потрібні сплави у всьому концентраційному інтервалі. Синтез здійснювали одното температурним методом у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу перевищувала на 50–70 К температуру

плавлення вихідних сполук. Витримка при цій температурі складала 24 години, що забезпечувало повноту проходження реакції. Гомогенізуючий відпал проводили протягом 336 годин при експериментально підібраній температурі (573 К). За результатами ДТА та РФА побудовано відповідні діаграми стану систем.

**Система TlSe–SnSe.** Взаємодія вихідних бінарних компонентів у системі TlSe–SnSe призводить до утворення двох проміжних тернарних сполук:  $Tl_2SnSe_3$  – плавиться конгруентно при 732 К і  $TlSnSe_2$  – утворюється за перитектичною реакцією  $L + \eta \leftrightarrow \lambda$  при 670 К (рис. 1). Система характеризується утворенням граничних твердих розчинів  $\mu$  – на основі TlSe,  $\eta$  та  $\eta'$  – на основі нтм та втм SnSe (відповідно),  $\varepsilon$  – на основі  $Tl_2SnSe_3$ , а також  $\lambda$  – на основі  $TlSnSe_2$ . Гілки первинних кристалізацій перетинаються у чотирьох неваріантних точках, яким відповідають рівноважні процеси:

- евтектичний  $L \leftrightarrow \mu + \varepsilon$ , 17 мол. % SnSe, 553 К;
- евтектичний  $L \leftrightarrow \varepsilon + \lambda$ , 36 мол. % SnSe, 650 К;
- перитектичний  $L + \eta \leftrightarrow \lambda$ , 38 мол. % SnSe, 668 К;
- метатектичний  $\eta' \leftrightarrow L + \eta$ , 40 мол. % SnSe, 716 К.

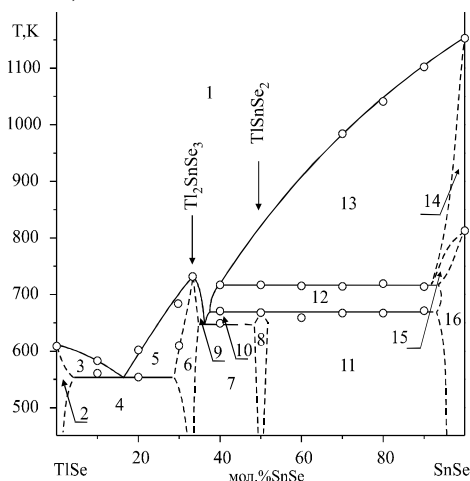


Рис. 1 Діаграма стану системи TlSe–SnSe

- |                           |                               |                       |
|---------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| 1 – L;                    | 7 – $\varepsilon + \lambda$ ; | 12 – L + $\eta$       |
| 2 – $\mu$ ;               | 8 – $\lambda$ ;               | 13 – L + $\eta'$ ;    |
| 3 – L + $\mu$ ;           | 9 – L + $\varepsilon$ ;       | 14 – $\eta'$ ;        |
| 4 – $\mu + \varepsilon$ ; | 10 – L + $\lambda$ ;          | 15 – $\eta + \eta'$ ; |
| 5 – L + $\mu$ ;           | 11 – $\lambda + \eta$ ;       | 16 – $\eta$           |
| 6 – $\varepsilon$ ;       |                               |                       |

Метатектичний неваріантний процес відбувається на основі поліморфного перетворення бінарного станум (II) селеніду (точка відповідає 87 мол. % SnSe). Збільшення концентрації TlSe у сплавах приводить до пониження температури поліморфного перетворення SnSe від 808 К до 716 К. Нонваріантний перитектичний процес утворення  $\lambda$ - фази на основі сполуки  $TlSnSe_2$  ( $L + \eta \leftrightarrow \lambda$ ), тільки для сплаву із вмістом 50 мол. % SnSe проходить із повною реалізацією стехіометричних кількостей розплаву L та  $\eta$ - фази. У концентраційному інтервалі 38–50 мол. % SnSe в надлишку залишається розплав L, в концентраційному інтервалі 50–90 мол. % SnSe – в надлишку залишаються кристали  $\eta$ -фази.

Пониження температури супроводжується звуженням областей гомогенності граничних твердих розчинів на основі вихідних бінарних і проміжних тернарних сполук.

**Система  $Tl_2SnSe_3$ –Se.** Діаграма стану системи  $Tl_2SnSe_3$ –Se (рис. 2) відноситься до евтектичного типу із виродженою евтектикою в точці плавлення селену.

Ліквідус системи утворює гілка первинної кристалізації  $\varepsilon$ -граничних твердих розчинів на основі тернарної сполуки талій (I) триселеностанату  $Tl_2SnSe_3$ . В інтервалі концентрацій від 20 до 60 мол. %  $Tl_2SnSe_3$  спостерігається розшарування у рідкій фазі.

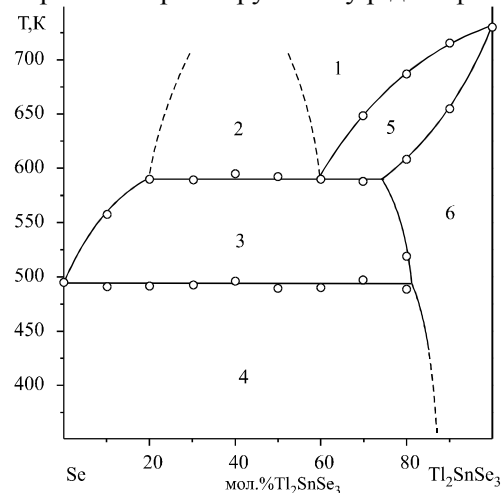


Рис. 2 Діаграма стану системи  $Tl_2SnSe_3$ –Se

- |                         |                            |
|-------------------------|----------------------------|
| 1 – L;                  | 4 – $\varepsilon + \chi$ ; |
| 2 – $L_1 + L_2$ ;       | 5 – L + $\varepsilon$ ;    |
| 3 – L + $\varepsilon$ ; | 6 – $\varepsilon$          |

Евтектичний неваріантний процес  $L \leftrightarrow \varepsilon + \chi$  відбувається при 494 К, а

монотектичний  $L \leftrightarrow L + \varepsilon$  – в інтервалі концентрацій від 20 до 75 мол. %  $Tl_2SnSe_3$  при температурі 591 К.

Ширина  $\varepsilon$ -граничних твердих розчинів при температурі нонваріантних процесів не перевищує 25 мол. %, і з пониженням температури зменшується.

Таким чином, уперше досліджено фазові рівноваги у системі  $Tl_2SnSe_3$ –Se. Встановлено, що вона відноситься до евтектичного типу із виродженою евтектикою в точці плавлення селену. Уточнено характер фізико-хімічної взаємодії у системі  $TlSe$ – $SnSe$ , показано, що в системі утворюються дві тернарні сполуки  $Tl_2SnSe_3$  – плавиться конгруентно при 732 К і  $TlSnSe_2$  – утворюється за перитектичною реакцією (670 К).

### Література

1. McGuire M.A. Exploring thallium compounds as thermoelectric materials: Seventeen new thallium chalcogenides / M.A. McGuire, T.K. Reynolds, F.J. Disalvo // Chemistry of materials. – 2005.– V.17, №11.– P. 2875-2884.
2. Нові термоелектричні матеріали в системах  $Tl$ – $Ti$ (Zr)–S: матеріали міжнародної

конференції [“Функціоналізовані матеріали: синтез, властивості та застосування”], (Київ, 24–29 вересня 2002 р.) / – К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2002. – С.66-67.

3. Караханова М.И. О диаграмме плавкости системы олово - селен / М.И. Караханова, А.С. Пашинкин, А.В. Новоселова // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1966. – Т.2. – С. 1186-1189.
4. Обухов А.П. Двойные сплавы таллия с серой, селеном и теллуrom / А.П. Обухов, Н.С. Бубыраева // Изв. сектора физ.-хим. анализа. – 1949. – Т.19. – С. 276–280.
5. Захаров А.И. О фазовой диаграмме сплавов таллий – олово / А.И. Захаров, Е.Г. Понятовский // Журнал неорган. химии. – 1962. – Т.7, №10. – С. 2374-2377.
6. Готук Али Аларик. Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств систем, образованных халькогенидами таллия и олова (свинца): автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук: спец. 02.00.01 “Неорганическая химия” / Готук Али Аларик. – Баку, 1978. – 18 с.
7. Триангуляція системи  $Tl$ – $Sn$ – $Se$  / Т.О. Малаховська, О.М. Янкович, М.Ю. Сабов, Є.Ю. Переш // Наук. вісник Волинського ун-ту. Серія “Хімія”. Вип.13. – 2008. – С.16-20.

## PHASE EQUILIBRIA IN THE $TlSe$ – $SnSe$ – $Se$ SYSTEM QUASITERNARY SECTIONS

**Malakhovska-Rosoha T.O., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Peresh E.Yu.**

The investigation of the phase equilibrium of the  $Tl_2SnSe_3$ – $Se$  system was carried out. The eutectic type interaction was established. The degenerate eutectic point was at selenium. The physicochemical interactions types in the  $TlSe$ – $SnSe$  system were specified. Corresponding phase diagrams have been constructed it's observed that  $Tl_2SnSe_3$  melt congruently.