

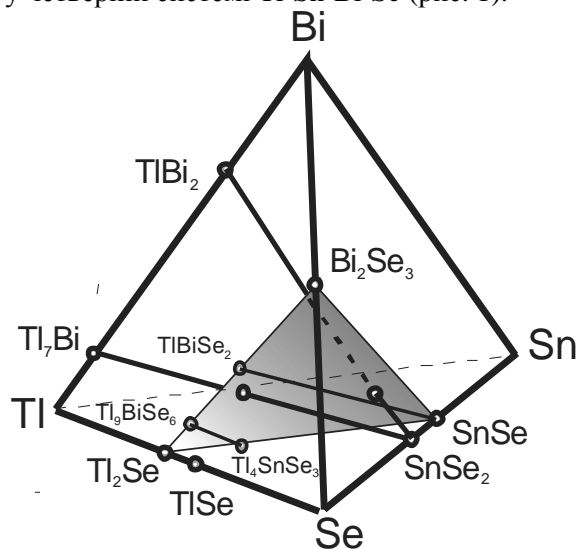
УДК 546.22/24:(546.812 + 546.683.1 + 546.85)

ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ $Tl_2Se-SnSe-Bi_2Se_3$ ¹ Масалович О.О., ² Рак Д.М., ¹ Сабов М.Ю.

¹Ужгородський національний університет, 88000 м. Ужгород, вул. Підгірна, 46
²Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu
 12, CZ-771 46 Olomouc, Czech Republic

У зв'язку з енергетичною кризою останні роки значно активізувався пошук нових термоелектричних матеріалів, оскільки термоелектричні пристрої успішно можуть використовуватись як альтернативні джерела енергії, а також в енергозощаджуючих технологіях. Перспективними матеріалами для виробництва термоелектричних модулів, є халькогеніди важких металів, зокрема фази системи $Tl_2Se-SnSe-Bi_2Se_3$. Зважаючи на високі значення термоелектричної добротності фаз Tl_4SnSe_3 , Tl_9BiSe_6 , $TlBiSe_2$, що утворюються у системах $Tl_2Se-SnSe$ та $Tl_2Se-Bi_2Se_3$ та відсутність літературних даних щодо фазових рівноваг у системі $Tl_2Se-SnSe-Bi_2Se_3$, видається актуальним дослідження фазових рівноваг у системі $Tl_2Se-SnSe-Bi_2Se_3$.

Система $Tl_2Se-SnSe-Bi_2Se_3$ реалізується у четверній системі $Tl-Sn-Bi-Se$ (рис. 1).

Рис. 1. Система $Tl-Sn-Bi-Se$

Згідно літературних даних у системі $Tl-Sn-Bi-Se$ існують сім стабільних бінарних фаз: Tl_2Se та $TlSe$ у системі $Tl-Se$ [1]; Bi_2Se_3 у системі $Bi-Se$ [2]; фаза на основі Tl_7Bi і $TlBi_2$ у системі $Tl-Bi$ [3]; $SnSe$ та $SnSe_2$ у системі $Sn-Se$ [3].

Саму систему $Tl_2Se-SnSe-Bi_2Se_3$ формують квазібінарні перерізи які характеризуються утворенням ряду тернарних фаз (рис.2). На квазібінарному перерізі $Tl_2Se-Bi_2Se_3$ утворюються дві сполуки з конгруентним характером плавлення $TlBiSe_2$ ($T_{пл}=995$ К) та Tl_9BiSe_6 ($T_{пл}=795$ К) [4,5]. Система $Tl_2Se-SnSe$ характеризується наявністю тернарної фази Tl_4SnSe_3 , що плавиться конгруентно при 706 К [6,7]. Дані щодо взаємодії в системі Bi_2Se_3-SnSe суперечливі [8, 9]. У роботі [9] встановлено існування сполуки $Sn_2Bi_2Se_5$, що плавиться конгруентно при температурі 973 К, та сполук $Sn_4Bi_2Se_7$ та $SnBi_4Se_7$, які плавляться інконгруентно при 1005 К та 938 К відповідно. Однак, одержати фазово однорідні зразки сполуки $Sn_2Bi_2Se_5$ не вдалося навіть за методикою запропонованою авторами [9].

Необхідно зазначити, що велика кількість бінарних та тернарних фаз у системі $Tl-Sn-Bi-Se$ спричиняє складний характер фізико-хімічної взаємодії. Опіраючись на літературні джерела не можна навіть однозначно встановити квазіпотрійність системи $Tl_2Se-SnSe-Bi_2Se_3$. Пов'язано це з тим, що концентраційна площина $Tl_2Se-SnSe-Bi_2Se_3$ перетинається перерізами за участю стабільних бінарних фаз (рис.1). Водночас, жоден із цих перерізів ($Tl_7Bi-SnSe_2$ та $TlBi_2-SnSe_2$) не перетинаються із можливими

квазібінарними перерізами системи $Tl_2Se-SnSe-Bi_2Se_3$ (рис.2). У зв'язку з цим, квазібінарність перерізів системи $Tl_2Se-SnSe-Bi_2Se_3$ буде визначатися складом та властивостями фаз, що входять до даної системи.

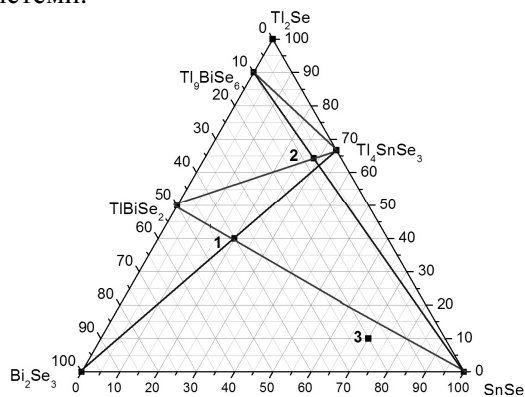


Рис. 2. Можливі квазібінарні перерізи системи $Tl_2Se-SnSe-Bi_2Se_3$

Виходячи із сказаного, можна стверджувати, що переріз $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ є квазібінарним, оскільки є перетинаючою лінією першого порядку.

Інші квазібінарні перерізи на основі стабільних фаз системи $Tl_2Se-SnSe-Bi_2Se_3$ можна встановити дослідивши фазовий склад зразків, що лежать на перетині відповідних перерізів $TlBiSe_2-SnSe$ та $Bi_2Se_3-Tl_4SnSe_3$ і $TlBiSe_2-Tl_4SnSe_3$ та $SnSe-Tl_9BiSe_6$, що відповідають точкам 1 і 2 на рис. 2.

Синтез зразків **1** та **2** проводили прямим, одотемпературним методом у вакуумованій до 0,133 Па кварцовій ампулі. Компонувку вихідних речовин (Tl_2Se , $PbSe$, Bi_2Se_3) здійснювали з точністю до 2×10^{-4} г на аналітичних терезах ВЛА-200. Максимальна температура синтезу становила 1405 К. Відпал проводили при температурі 573 К протягом 168 годин.

Одержані зразки досліджувався методом рентгенівського фазового аналізу.

На дифрактограмі зразку **1** чітко прослідковується система рефлексів $TlBiSe_2$, що свідчить на користь квазібінарності перерізу $TlBiSe_2-SnSe$ (рис. 3).

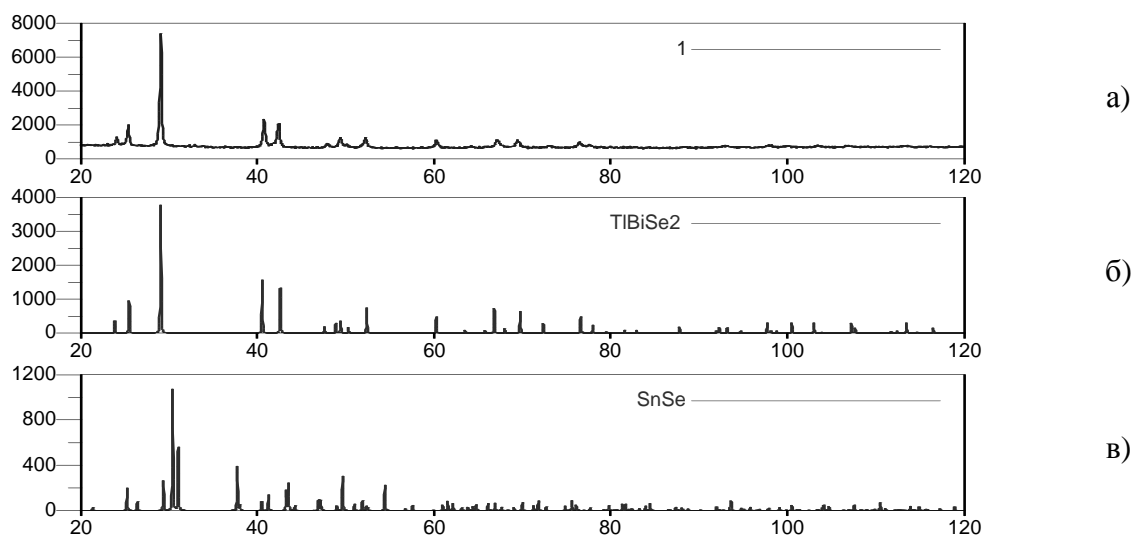


Рис. 3. Дифрактограма зразка **1** (а), та дифрактограми розраховані за літературними даними для сполук $TlBiSe_2$ (б) та $SnSe$ (в)

Водночас співставлення дифрактограми зразку **2** із розрахованими за літературними даними для бінарних та тернарних фаз системи, доводить квазібінарність системи $TlBiSe_2 - Tl_4SnSe_3$ (рис.4).

Таким чином, встановлено, що у системі $Tl_2Se-SnSe-Bi_2Se_3$ наявні три квазібінарних перерізи: $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$, $TlBiSe_2-SnSe$ та $TlBiSe_2-Tl_4SnSe_3$, а також дві квазіпотрійні системи $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ і $TlBiSe_2-Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$

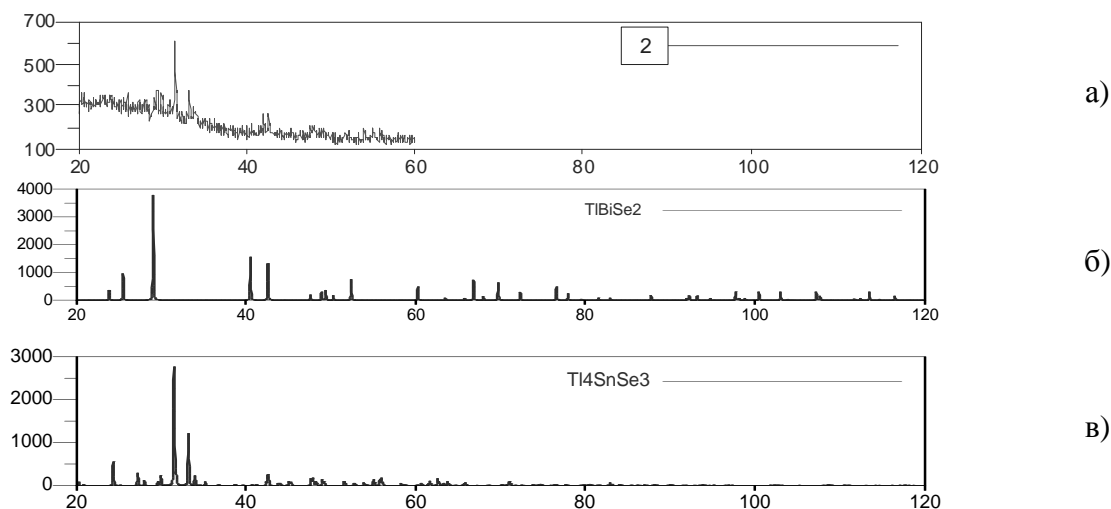


Рис. 4. Дифрактограма зразка 2 (а), та дифрактограми розраховані за літературними даними для сполук $TlBiSe_2$ (б), та Tl_4SnSe_3 (в)

Квазіпотрійність систем $TlBiSe_2-SnSe-Tl_4SnSe_3$ та $TlBiSe_2-SnSe-Bi_2Se_3$ потребує експериментального доказу, оскільки вони перетинаються перерізами на основі стабільних фаз $Tl_7Bi-SnSe_2$ та $TlBi_2-SnSe_2$, відповідно.

Література

1. Туркина Е.Ю. Уточнение диаграммы плавкости системы $Tl-Se$ / Е.Ю. Туркина, Г.М. Орлова // Журнал неорган. химии. – 1983. – Т.28, № 5. – С. 1351–1353.
2. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. / Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. / М.: Наука. – 1975. – 220 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т.: Т.1 / под ред. Н.П. Лякишева.– М.: Машиностроение, 1996.–992 с.
4. Збигли К.Р., Раевский С.Д. Диаграмма состояния системы $Tl_2Se - Bi_2Se_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1984. – Т. 20, N 2. – С. 211 – 214.
5. Z. Sztuba, I. Mucha, W. Gawel. Phase Equilibria in the Quasi-Binary Thallium(I) Selenide-Bismuth(III) Selenide System // Polish Journal of Chemistry. – 2004. – V. 78/6. – P. 789 – 794.
6. А.А. Готук, М.Б. Бабанлы, А.А. Кулиев. Фазовые равновесия в системах $Tl_2Se - SnSe$ и $Tl_2Se - PbSe$ // Неорг. матер. – 1978. – Т. 14, N 3. – С. 587 – 589.
7. Малаховська-Росоха Т.О. Системи $Tl - Sn(Pb) - S(Se, Te)$: фазові рівноваги, одержання монокристалів тернарних сполук та їх властивості: дис. роб. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.01 “Неорганічна хімія”. – Ужгород. – 2010. – 144 с.
8. Исследование взаимодействия в системах $SnTe - Bi_2Te_3$, $SnSe - Bi_2Se_3$ / Один И.Н., Господинов Г.Г., Новоселова А.В., Шер А.А // Вестн. МГУ, Сер. хим. – 1974. – N 3. – С. 285.
9. K. Adouby and others. X-ray diffraction, ^{119}Sn Mossbauer and thermal study of $SnSe - Bi_2Se_3$ system // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V. 453. – P. 161 – 166.

FEATURES OF THE INTERACTION IN $Tl_2Se-SnSe-Bi_2Se_3$ SYSTEM

Masalovich O.O., Rak D.M., Sabov M.Yu.

The quasibinary of the $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$, $TlBiSe_2-SnSe$, $TlBiSe_2-Tl_4SnSe_3$ sections was established by deep literary data analysis and experimental investigation.