

УДК 546.,536.,42+536.7

ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ $Tl_2Se-Sb_2(Bi_2)Se_3$ У МЕЖАХ ІСНУВАННЯ ТЕРНАРНИХ СПОЛУК $Tl_9Sb(Bi)Se_6$

Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Барчій О.І.

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

Теоретичною основою одержання нових матеріалів з необхідними властивостями є діаграма склад–властивість, яка на науковій основі дозволяє вибрати оптимальний склад матеріалу, який володіє тими властивостями, що необхідні для виготовлення напівпровідникових пристроїв. Найбільший інтерес приділяється утворенню твердих розчинів на основі вихідних і проміжних фаз, оскільки в області однорідності спостерігається неперервна зміна властивостей від складу. Водночас електрофізичні, оптичні та інші властивості напівпровідникових сполук у першу чергу залежать від ступеня порушення стехіометричного складу. Тому, побудова діаграм стану в околі існування проміжних фаз наочно характеризує зміну властивостей від вмісту домішок, а також порушення стехіометричного складу. Це принципово важливий момент при виборі раціональних складів і технологічних умов одержання якісних монокристалів із відтворюваними властивостями. У даному аспекті науковий інтерес представляють системи $Tl_2Se-Sb_2(Bi_2)Se_3$, в яких утворюються проміжні тернарні сполуки типу $Tl_9Sb(Bi)Se_6$ та $TlSb(Bi)Se_2$. Чітко виражена анізотропія фізичних властивостей, хороша термоелектрична ефективність визначає перспективність їх практичного застосування. Сполуки даного типу є ізоелектронними аналогами бінарних сполук типу $V_2C^{VI}_3$, які володіють високими термоелектричними показниками і знайшли широке використання у промисловості.

На початок досліджень відомості про фазові рівноваги у квазіподвійних системах $Tl_2Se-Sb_2(Bi_2)Se_3$ носили суперечливий характер [1–6], а в околі існування проміжних тернарних фаз у літературі були

відсутні. Виходячи із сказаного, вибір проблеми наукового дослідження даної роботи являється актуальним.

У ході виконання дослідження використовувались класичні методи фізико-хімічного аналізу: для ідентифікації вихідних бінарних і проміжних тернарних сполук, дослідження фазових рівноваг – диференційний термічний, кількісний диференційний, рентгенофазовий аналізи, вимірювання мікротвердості сплавів; для синтезу бінарних та тернарних сполук, сплавів на їх основі – прямий однотемпературний синтез.

Для синтезу бінарних селенідів Tl_2Se , Sb_2Se_3 , Bi_2Se_3 використовували елементарні компоненти слідуєчого ступеня чистоти: Талій марки ТІ-000, Стибій Ос.ч 18-4, Вісмут Ос.ч. 11-4, Селен Ос.ч. 17-3. Ряд елементарних вихідних компонентів додатково піддавали очистці. Оксидну плівку на поверхні талію знімали механічним шляхом. Компановку вихідних речовин здійснювали з точністю до 2×10^{-7} кг на аналітичних вагах ВІА-200, завантажені ампули вакуумували до 0,13 Па та відкачували. Режими синтезів підбирали на основі Т-х діаграм стану компонентів, що беруть участь у хімічній взаємодії. Нагрівання проводили зі швидкістю 100–150 К/годину. При максимальних температурах, які перевищували температури плавлення на 50–70 К, компоненти та продукти їх взаємодії знаходилися в розплаві, що сприяло завершенню хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз. При максимальній температурі проводили витримку протягом 6–12 годин. Охолодження до температур гомогенізуючого відпалу (423–443 К протягом 72–98 годин) здійснювали зі швидкістю 150–200 К/годину. Лінійність

нагрівання і охолодження забезпечували програмним пристроєм РІФ-101. Максимальні температури синтезу склали: 723 К (Tl_2Se), 1073 К (Sb_2Se_3) та 1023 К (Bi_2Se_3).

За результатами рентгенівського аналізу проведено розрахунок параметрів кристалічних ґраток бінарних селенідів (таблиця 1, рис.1-3).

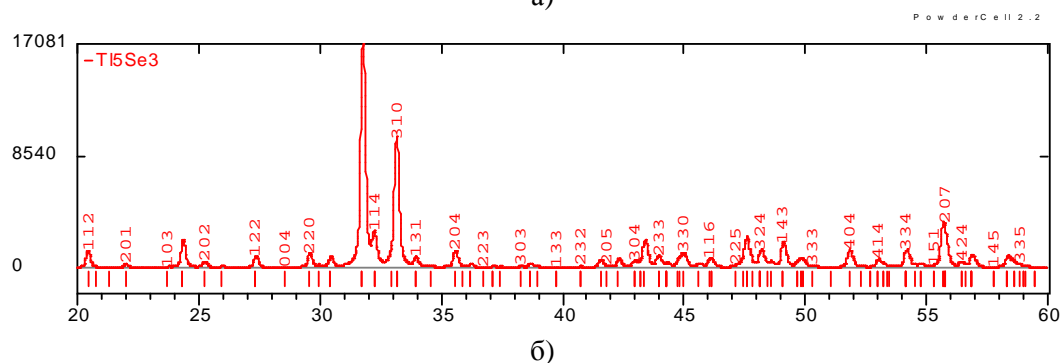
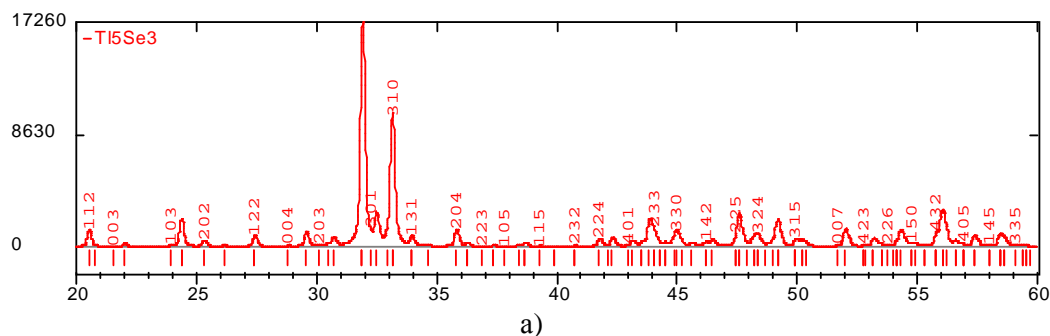


Рис.1. Дифрактограми сполуки Tl_2Se : а) за даними [7], б) експериментальна

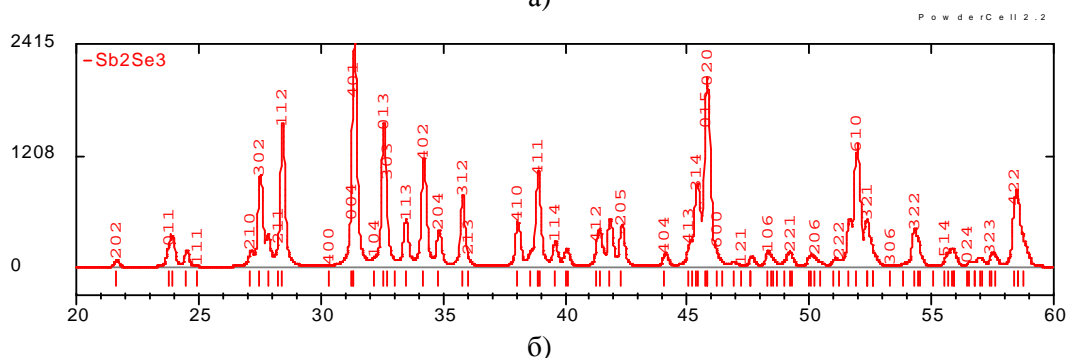
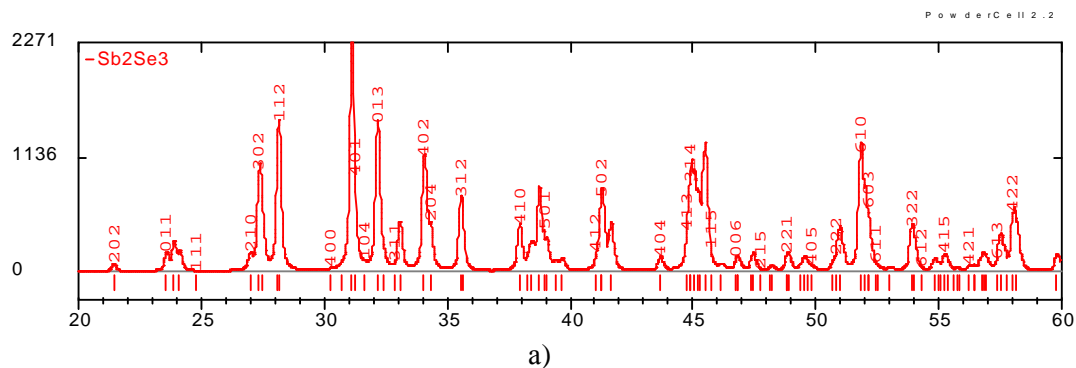
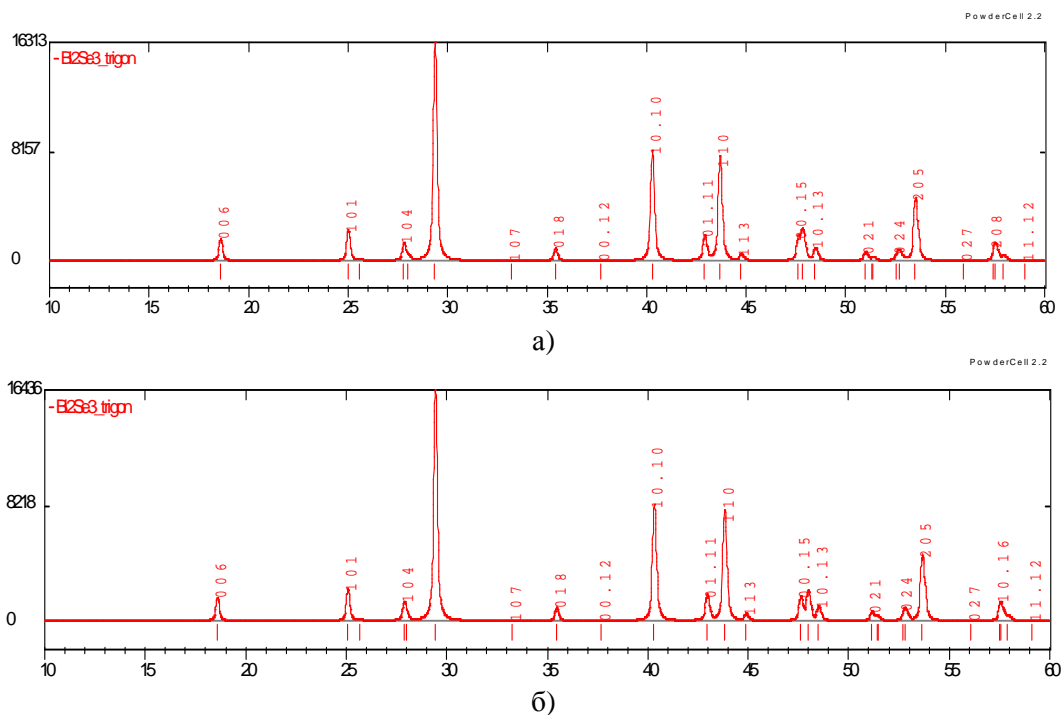


Рис.2. Дифрактограми сполуки Sb_2Se_3 : а) за даними [8], б) експериментальна

Рис.3. Дифрактограми сполуки Bi_2Se_3 : а) за даними [9], б) експериментальнаТаблиця 1. Кристалохімічні параметри бінарних селенідів Tl_2Se , Sb_2Se_3 , Bi_2Se_3 .

Сполука	Параметри кристалічної ґратки	
	літературні	розрахункові
Tl_2Se	тетрагональна, пр.гр. P4/n a=8,5400; c=12,3800 Å V=902,89 Å ³ d _{рентг} =9,26 г/см ³ [7]	тетрагональна, пр.гр. P4/n a=8,5402 (3) Å; c=12,5044 (2) Å V=912,02 Å ³ d _{рентг} =9,17 г/см ³
Sb_2Se_3	орторомбічна, пр.гр. P n m a a=11,7940, b=3,9860; c=11,6480 Å V=547,58 Å ³ d _{рентг} =5,97 г/см ³ [8]	орторомбічна, пр.гр. P n m a a=11,7861 (1) Å; b=3,9878 (3) Å; c=11,4495 (1) Å V=534,09 Å ³ d _{рентг} =5,97 г/см ³
Bi_2Se_3	тригональна, пр.гр. R-3m, a=4,1430; c=28,6360 Å V=425,67 Å ³ d _{рентг} =7,66 г/см ³ [9]	тригональна, пр.гр. R-3m, a=4,1400 (1) Å; c=28,6360 (2) Å V=423,06 Å ³ d _{рентг} =7,71 г/см ³

Проведені розрахунки параметрів кристалічних ґраток бінарних селенідів Tl_2Se , Sb_2Se_3 , Bi_2Se_3 добре узгоджується з літературними даними.

Для вивчення області гомогенності сполуки Tl_9SbSe_6 (рис.4 а) синтезовано 16

подвійних сплавів системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ в інтервалі концентрацій 68–100 мол.% Tl_2Se . Синтез сплавів здійснювали сплавленням необхідних кількостей селенідів талію (I) та стибію (III). Максимальна температура

складала 790 К, гомогенізуючий відпал проводили при 523 К протягом 720 годин.

Температурний максимум (точка С) в області гомогенності тернарної сполуки Tl_9SbSe_6 не відповідає стехіометричному складу (точка В) і зміщений в бік селеніду талію (I) на 1,2 мол.%. Область гомогенності з боку Sb_2Se_3 при 668 К (температура евтектичного перетворення, точка А) обмежена складом $(Tl_2Se)_{74,5}(Sb_2Se_3)_{25,5}$. Проміжна тернарна сполука Tl_9SbSe_6 і селенід талію (I) утворюють між собою неперервний ряд твердих розчинів. З пониженням температури границя розчинності тернарної сполуки Tl_9SbSe_6 з боку селеніду стибію (III) зменшується і при температурі гомогенізуючого відпалу та

загартування 523 К обмежена складом $(Tl_2Se)_{74,75}(Sb_2Se_3)_{25,25}$.

Співставлення розмірних факторів елементарних компонентів, а також типу кристалічних ґраток бінарного селеніду талію (I) та тернарної сполуки Tl_9SbSe_6 вказує на те, що тверді розчини між тернарною сполукою та селенідом стихію (III) мають змішану природу – частково заміщення та віднімання, між сполукою Tl_9SbSe_6 та селенідом талію (I) утворюється неперервний ряд твердих розчинів за типом заміщення. Підвищення температури приводить до збільшення коливань атомів у вузлах кристалічної ґратки і їх легшому заміщенню, що відображається у збільшенні границі розчинності.

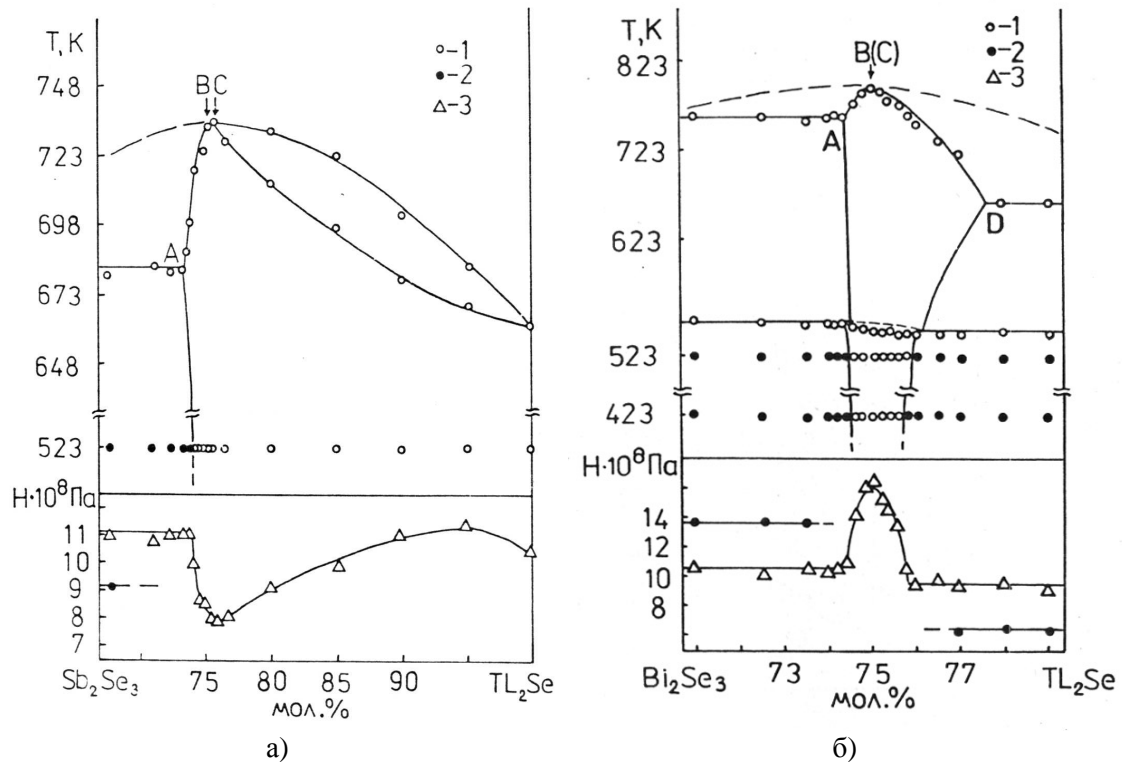


Рис.4. Діаграми стану систем $Tl_2Se-(Sb)Bi_2Se_3$ в області утворення проміжних тернарних сполук Tl_9SbSe_6 (а), Tl_9SbSe_6 (б)

Для вивчення області гомогенності сполуки Tl_9BiSe_6 (рис.4 б) було синтезовано 18 сплавів в інтервалі концентрацій 21-29 мол.% Bi_2Se_3 . Максимальна температура синтезу становила 873 К. Гомогенізуючий відпал для приведення сплавів у рівноважний стан складала 423 К.

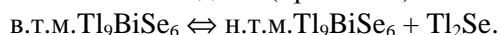
В області існування сполуки Tl_9BiSe_6 максимум (точка С) відповідає стехіометричному складу $(Tl_2Se)_{75,0}(Bi_2Se_3)_{25,0}$ (точка В). Ширина області гомогенності при температурах неваріантних перетворень не перевищує 3,8 мол.% та обмежена з боку селеніду вісмуту (III) складом

$(\text{Tl}_2\text{Se})_{74,2}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{25,8}$, з боку селеніду талію (I) – $(\text{Tl}_2\text{Se})_{78,0}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{22,0}$. Із пониженням температури спостерігається звуження області гомогенності до 1,2 мол.% і при 423 К з боку селеніду вісмуту (III) вона обмежена складом $(\text{Tl}_2\text{Se})_{74,6}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{25,4}$, з боку селеніду талію (I) – $(\text{Tl}_2\text{Se})_{75,8}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{24,2}$. В області гомогенності сполуки Tl_9BiSe_6 на основі поліморфного перетворення відбуваються нонваріантні процеси:

перитектоїдний (при 556 К)



евтектоїдний (при 551 К)



Проведені дослідження дали можливість рекомендувати найбільш раціональні склади ростової шихти для одержання якісних монокристалів сполук: Tl_9SbSe_6 – склад $(\text{Tl}_2\text{Se})_{76,2}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{23,8}$, Tl_9BiSe_6 є склад $(\text{Tl}_2\text{Se})_{75,0}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{25,0}$.

Література

- Баграс И.В., Збигли К.Р., Станчу А.В., Степанов Г.И., Чедан А.Г., Чумак Г.Д. Система $(\text{Tl}_2\text{Se})_{3x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$. // Неорган. материалы. –1975. –Т.11, №11. –С.1953-1956.
- Лазарев В.Б., Беруль С.И., Салов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}$. –М.:Наука. –1982. –С.112-115.
- Gaumann A., Bahac P. Das thermische Zustands diagram $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Tl}_2\text{Se}$. // Z.Less-Comman Metals. –1973. –Bd.31. –S.314-316.
- Boston T.S., Whitfield H.J. NQR study of thernary chalcogenides A_3BX_3 , ABX_2 and ABX where A – Cu, Ag or Tl, B – As or Sb, X – S or Se. // J. Solid State Chem. –1981. –V.40, №2. – P.203-209.
- Збигли К.Р., Раевский С.Д. Диаграмма состояния системы $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$. // Неорган. материалы. –1984. –Т.20, №2. –С.211-214.
- Дембовский С.А., Лисовский Л.Г., Бунин В.Н., Канищева А.С. О соединениях TlBiSe_2 и TlSbSe_2 . // Неорган. материалы. –1969. –Т.5, №11. –С.2023-2024.
- Zirke S., Dromer C., Tausen A., Wobig D. Infrared spectra of amorphous thallium – selenium alloys // J.Non-Cryst. Solids. –1977. – V.24, N2. –P.283-290.
- Voutsas G.P, Papazoglou A.G, Rentzeperis P.J. The crystal structure of antimony selenide, Sb_2Se_3 . // Z. Kristallogr. –1979. –№171. –P.261-268.
- Nakajima S. The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1963. –V.24. –P. 479-485.

RELATIONS IN THE $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Se}_3$ SYSTEMS IN THE REGIONS OF FORMATION $\text{Tl}_9\text{Sb}(\text{Bi})\text{Se}_6$ TERNARY COMPOUNDS

Barchij I.E, Peresh E.Yu., Barchij A.I.

The work is devoted to the determination of the physical-chemical relation in the $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Se}_3$ binary systems, regularities of formation of solid solutions on the basis of intermediate Tl_9SbSe_6 , Tl_9BiSe_6 ternary compounds. The phases diagrams of the $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Se}_3$ binary systems in the region of Tl_9SbSe_6 , Tl_9BiSe_6 ternary compounds were constructed. The unlimited solid solution are formed on base of ternary $\text{Tl}_9\text{Sb}(\text{Bi})\text{Se}_6$ and binary Tl_2Se compounds. In the homogeneity areas solid solutions for the $\text{Tl}_9\text{Sb}(\text{Bi})\text{Se}_6$ ternary compounds are founded after the complex mechanisms of transformation, subtraction and doping.