

УДК 546.683.1'87'23

Козьма А.А., к.х.н., с.н.с.; Барчій І.Є., д.х.н., проф.; Переш Є.Ю., д.х.н., проф.;
Староста А.В., студ.

ВЗАЄМОДІЯ НОНАТАЛІЙ (I) БІСМУТ (III) ГЕКСАСЕЛЕНІДУ Tl_9BiSe_6 З МОНОТАЛІЙ (I) БІСМУТ (III) ДИСЕЛЕНІДОМ $TlBiSe_2$

Кафедра неорганічної хімії, НДІ Фізики і хімії твердого тіла,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна 46, 88000, Ужгород
e-mail: Anton_Kozma@yahoo.com

Індивідуальні сполуки Tl_9BiSe_6 і $TlBiSe_2$ належать до перспективних термоелектриків [1]. Одержана на їх основі евтектична композиція характеризується покращеними термоелектричними параметрами [2]. Отже, в результаті фізико-хімічної взаємодії зазначених селенідів можуть утворюватися матеріали з перспективними функціональними властивостями.

Сполуки складу Tl_9BiSe_6 і $TlBiSe_2$ утворюються у потрійній системі $Tl-Bi-Se$ [3] на квазібінарному перерізі $Tl_2Se-Bi_2Se_3$ [3-7]. Зазначені селеніди мають конгруентний характер плавлення та утворюють між собою частковий квазібінарний переріз евтектич-

ного типу [3, 4, 6, 7]. У процесі визначення областей гомогенності $TlBiSe_2$ і Tl_9BiSe_6 встановлено, що при 423 К розчинність моноталій (I) бісмут (III) диселеніду по перерізу $TlBiSe_2-Tl_9BiSe_6$ обмежена складом $(TlBiSe_2)_{99.5}(Tl_9BiSe_6)_{0.5}$, а нонаталій (I) бісмут (III) гексаселеніду – $(Tl_9BiSe_6)_{97.6}(TlBiSe_2)_{2.4}$ [5]. Деякі властивості цих сполук (кристалічна структура: сингонія, просторова група ПГ, параметри ґратки a і c , число формульних одиниць Z , рентгенівська густина $\rho_{\text{рент}}$, а також температура плавлення $T_{\text{пл}}$), згідно з літературними даними [4-6, 8, 9], наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Властивості нонаталій (I) бісмут (III) гексаселеніду та моноталій (I) бісмут (III) диселеніду

Сполука	Кристалічна структура (за результатами робіт [8]* і [9]**)					$T_{\text{пл}}$, К	
	сингонія	ПГ	параметри ґратки, нм		Z		$\rho_{\text{рент}}$, кг/м ³
			a	c			
Tl_9BiSe_6	тетрагональна	$I4/mcm$	0.8490 (3)	1.2693 (4)	2	9200	795 [4]; 792 [5]; 785 [6]
$TlBiSe_2$	тригональна	$R\bar{3}m$	0.4240 (20)	2.2330 (20)	3	8250	995 [4]; 990 [5]; 980 [6]

Примітка. * – джерело стосується Tl_9BiSe_6 ;

** – відомості відноситься до $TlBiSe_2$.

Із табл. 1 видно, що нонаталій (I) бісмут (III) гексаселенід і моноталій (I) бісмут (III) диселенід мають різну структуру з відмінними параметрами. Це обумовлює евтектичний тип їх взаємодії та пояснює результати досліджень [3, 4, 6, 7]. Крім того, саме цією особливістю можна обґрунтувати утворення порівняно вузьких областей розчинності на їх основі [5].

Відзначимо, що в роботах [3, 6] при 600 К для селеніду $TlBiSe_2$ виявлено поліморфне перетворення, яке, однак, не підтверджено авторами праць [4, 5]. У роботі [1] проводились дослідження по виявленню високотемпературних фазових перетворень для сполук Tl_9BiSe_6 і $TlBiSe_2$. В результаті не вдалося зафіксувати жодних поліморфних перетворень при їх нагріванні від кімнатної

температури до плавлення, що узгоджується з даними [3, 4, 6, 7].

Звертають на себе увагу відмінності у координатах нонваріантного евтектичного перетворення, які представлені в різних роботах. Згідно з [4], гілки первинної кристалізації вихідних компонентів Tl_9BiSe_6 та $TlBiSe_2$ перетинаються в евтектичній точці з координатами 67 мол. % $3Tl_2Se$, 790 К. Тоді як за даними [6], евтектичній точці відповідає склад 60 мол. % $3Tl_2Se$, 775 К. Обидва результати викликають сумніви. Відповідно до [6], евтектика зміщена в сторону $TlBiSe_2$, що малоймовірно. Це можна аргументувати наступним. Між $TlBiSe_2$ і Tl_9BiSe_6 , за цими ж даними, суттєва різниця в температурах плавлення – 980 та 785 К відповідно. Отже, евтектичний склад, згідно з великим масивом емпіричних даних [10], повинен бути зміщений ближче до більш низькоплавкого компонента, тобто Tl_9BiSe_6 . Більше того, температура евтектичної горизонталі складає 775 К, що тільки на 10 градусів нижче плавлення Tl_9BiSe_6 [6]. Таким чином, координати евтектики повинні бути суттєво зміщені до нонаталій (I) бісмут (III) гексаселеніду. Відмітимо, що згідно з роботою [4], різниця в температурах плавлення $TlBiSe_2$ і Tl_9BiSe_6 ще більша – 995 та 795 К відповідно, а температура евтектичної горизонталі тільки на 5 градусів нижча від плавлення Tl_9BiSe_6 (790 К). Звідси випливає, що склад евтектики має бути суттєво наближеним до низькоплавкого компонента. Відзначимо також, що згідно з особливостями фізико-хімічної взаємодії речовин [10], близькість або практичне співпадіння температур евтектичної горизонталі та плавлення одного з компонентів призводить до виродження евтектики та до майже повного співпадіння її складу з даною вихідною сполукою. З огляду на викладене, результати [4] можна вважати більш коректними. Уточнення взаємодії на зазначеному перерізі проводилось в роботі [11], де було зафіксовано максимальне зміщення до Tl_9BiSe_6 складу евтектики. Її координати відповідали 8 мол. % $TlBiSe_2$, 775 К.

Аналіз наведених вище робіт та використання експериментальних даних [5, 11] дали можливість побудувати уточнену

діаграму стану системи Tl_9BiSe_6 – $TlBiSe_2$ (рис. 1).

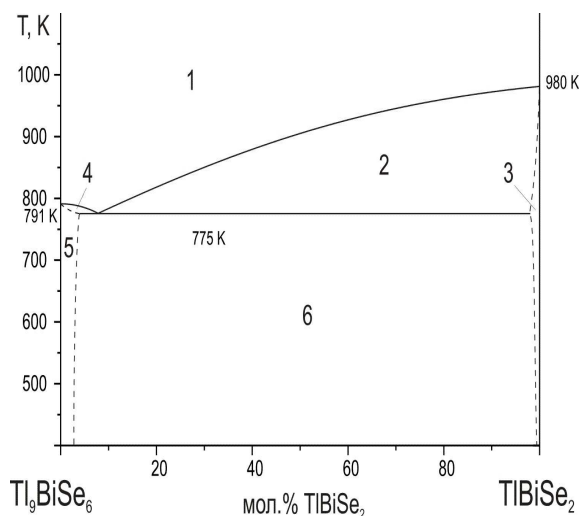


Рис. 1. Діаграма стану системи Tl_9BiSe_6 – $TlBiSe_2$
1 – L; 3 – ω ; 5 – α ;
2 – L + ω ; 4 – L + α ; 6 – α + ω .

Представлена система відноситься до евтектичного типу взаємодії з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів: α – на основі Tl_9BiSe_6 та ω – на основі $TlBiSe_2$. Гілки первинних кристалізацій перетинаються в евтектичній точці з координатами: 8 мол. % $TlBiSe_2$, 775 К (нонваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow \alpha + \omega$) [11]. Граничні тверді розчини на основі α - та ω -фаз при температурі евтектичного перетворення не перевищують 4 та 2 мол. % відповідно. З пониженням температури області утворення твердих розчинів звужуються і при температурі відпаду 423 К не перевищують 3 та 1 мол. % відповідно [5].

Представлені результати можуть слугувати надійною основою при синтезі проміжних сплавів для послідовних термоелектричних досліджень.

Список використаних джерел

1. Козьма А.А., Барчій І.С., Переш Є.Ю., Цигика В.В., Беца В.В., Соломон А.М., Сабов М.Ю. Одержання та термоелектричні властивості полікристалічних сполук $TlBiSe_2$ і Tl_9BiSe_6 . *Науковий вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2010, 23, 22-25.

2. *Раціоналізаторська пропозиція № 634.* Термоелектричний напівелемент р-типу на основі евтектичного сплаву системи $Tl_9BiSe_6-TlBiSe_2$. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю. Визнана раціоналізаторською від 16.05.2014 р.
3. Бабанлы М.Б., Поповкин Б.А., Замани И.С., Гусейнова Р.Р. Фазовые равновесия в системе $Tl-Bi-Se$. *Журн. неорг. химии.* 2003, 48(12), 2091-2096.
4. Збигли К.Р., Раевский С.Д. Диаграмма состояния системы $Tl_2Se-Bi_2Se_3$. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1984, 20(2), 211-214.
5. Барчій І.Є., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Ворошилов Ю.В., Ткаченко В.И. Фазовые равновесия в системах $Tl_2Se(Te)-Bi_2Se_3(Te_3)$, $Tl_9Bi-Se(Te)$ и свойства образующихся соединений. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1988, 24(11), 1791-1795.
6. Бабанлы М.Б., Вейсова С.М., Гусейнов З.А., Джафаров Я.И. Квазитройная система $Tl_2Se-Sb_2Se_3-Bi_2Se_3$. *Журн. неорг. химии.* 2002, 47(6), 1020-1025.
7. Бабанлы Н.Б., Алиев И.И., Бабанлы М.Б. Квазитройная система $Ag_2Se-Tl_2Se-Bi_2Se_3$. *Журн. неорг. химии.* 2009, 54(9), 1553-1560.
8. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Киш З.З., Лада Л.В. Фазовые равновесия в системе $Tl-Pb-Te$ и кристаллическая структура соединений $Tl_4B^{IV}X_3$ и $Tl_9B^VX_6$. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1988, 24(9), 1479-1484.
9. Ман Л.И., Семилетов С.А. О структуре тонких пленок соединения $TlBiSe_2$. *Кристаллография.* 1962, 7(6), 844-849.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: *Машиностроение*, 1986. Т.1, С. 991, 2000. Т.3: кн. 2, С. 448.
11. Барчій І.Є., Козьма А.А. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $Tl_4SnSe_4-TlBiSe_2-Tl_9BiSe_6$. *Укр. хім. журн.* 2011, 77(7), 32-37.

Стаття надійшла до редакції: 15.10.2014.

INTERACTION NONATHALLIUM (I) BISMUTH (III) HEXASELENIDE Tl_9BiSe_6 WITH MONOTHALLIUM (I) BISMUTH (III) DISELENIDE $TlBiSe_2$

Kozma A.A., Barchiy I.E., Peresh E.Yu., Starosta A.V.

The analysis of the different data on interaction the Tl_9BiSe_6 with the $TlBiSe_2$ is held. It is established, that the system, formed by source components, belongs to the eutectic type. The updated phase diagram of a system $Tl_9BiSe_6-TlBiSe_2$ is shown. The specified data of coordinates of a eutectic and borders of formation of limiting solid solutions are adduced. Showing, that the solid solutions on the basis of source components are limited to compositions: up to 4 mol. % on a basis Tl_9BiSe_6 and up to 2 mol. % on a basis $TlBiSe_2$ at 775 K, up to 3 mol. % on a basis Tl_9BiSe_6 and up to 1 mol. % on a basis $TlBiSe_2$ at 423 K. The nonvariant eutectic process has coordinates 8 mol. % $TlBiSe_2$, 775 K. The presented results will allow selecting perspective compositions of intermediate alloys for thermoelectric study.