

УДК: 546.683+546.23+546.87+546.817+544.015.3

¹Масалович О.О., асп.; ¹Сабов М.Ю., к.х.н., доц.; ¹Барчій І.Є., д.х.н., проф.;
²Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.; ³Соломон А.М., к.ф.-м.н., с.н.с.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$

¹ Кафедра неорганічної хімії

² НДІ Фізики і хімії твердого тіла

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», хімічний факультет,
вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000, e-mail: otelian.masalovich@gmail.com

³ Інститут електронної фізики НАН України,
вул. Університетська 21, м. Ужгород, 88017

В зв'язку з постійним подорожчанням енергоносіїв, все гостріше постають проблеми виробництва дешевої електроенергії та розвитку енергозберігаючих технологій. Саме тому, постійно зростає інтерес до термоелектричних матеріалів, які можуть бути використані як в енергозберігаючих технологіях, так і в виробництві електроенергії з поновлюваних джерел (сонячної, геотермальної енергії, тощо). В даному напрямку значна увага приділяється халькогенідам важких металів [1].

Фізико-хімічні основи одержання нових багатокомпонентних халькогенідних фаз вимагає вивчення фазових рівноваг у відповідних системах. З огляду на вищесказане та керуючись критеріями пошуку актуальним є дослідження фазових рівноваг в системі $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$.

Часткова система $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$ обмежується квазібінарними перерізами $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$, $Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ та $Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$ квазіпотрійної системи $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$ [2]. Аналіз літературних даних свідчить, що системи $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$ та $Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ характеризуються необмеженою розчинністю вихідних компонентів [3, 4]. Переріз $Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$ є перетинаючою першого порядку в квазіпотрійній системі $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$, а отже є квазібінарним [2]. Дані щодо характеру фізико-хімічної взаємодії в системі $Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$ відсутні.

Синтез сплавів системи $Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$ здійснювали прямим однотемпературним методом із попередньо синтезованих тернарних халькогенідів (Tl_9BiSe_6 та Tl_4PbSe_3) через 10 мол. %

Компоновку вихідних речовин здійснювали з точністю до 1×10^{-3} г на аналітичних терезах AD-200. Необхідні кількості вихідних тернарних компонентів поміщали у кварцові ампули, вакуумували до 0.13 Па і запаювали. Режим синтезу підбирали на основі Т-х діаграм [3, 4]. Нагрів проводили зі швидкістю 50 К/год до максимальної температури синтезу 850 К і витримували протягом 24 годин, всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися у розплавленому стані, що забезпечувало повноту проходження хімічної взаємодії. Для приведення сплавів у рівноважний стан при температурі 600 К протягом 168 годин проводили гомогенізуючий відпал з наступним загартовуванням у льодяній воді.

Отримані сплави досліджували методами диференційного термічного (ДТА) (хромель-алюмелеві термопари), рентгенофазового (ДТА) (ДРОН-4.07, Cu K α - випромінювання) та мікроструктурного (МСА) (МЕТАМ Р-1) аналізів.

За даними ДТА, РФА та МСА побудовано діаграму стану системи $Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$, яка представлена на рис.1.

Одержані результати показують, що в системі $Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$ у всьому концентраційному інтервалі утворюється неперервний ряд твердих розчинів без екстремальних точок (максимуму та мінімуму) на кривих первинної (ліквідус) та закінчення (солідус) кристалізації сплавів.

Утворення неперервного ряду твердих розчинів є закономірним, що зумовлюється ізоструктурністю кристалічних ґраток та близькістю параметрів елементарних комірок

вихідних тернарних сполук Tl_9BiSe_6 та Tl_4PbSe_3 [5, 6].

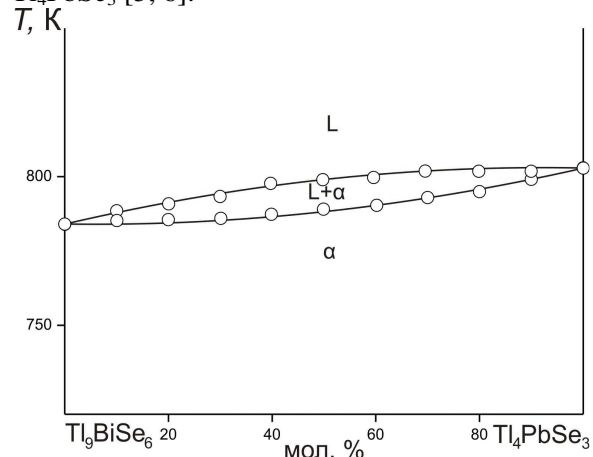
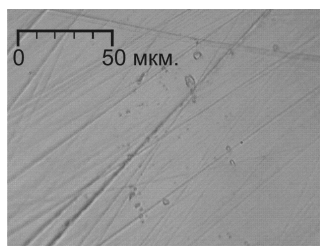


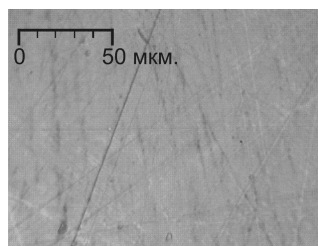
Рис. 1. Діаграма стану системи $Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$.

На дифрактограмах сплавів всього концентраційного діапазону спостерігалась єдина система рефлексів. Вивчення мікроструктури сплавів підтвердило їх гомогенність (рис. 2.).

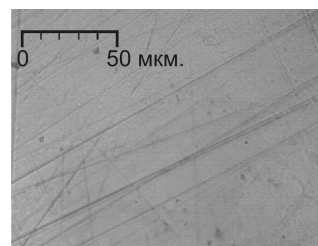
Температури первинної кристалізації подвійних і потрійних сплавів системи в комплексі з літературними даними, щодо фазових рівноваг в системах $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6$ і $Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ використовували в якості вихідного масиву значень для побудови проекції поверхні ліквідусу шляхом математичного моделювання методом “рухомих” симплексних (неповна кубічна ґратка) [7] трикутників. Матриця планування базового симплексного трикутника, що являє собою концентраційний трикутник квазіпотрійної системи $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$, наведена в таблиці.



10 мол. % Tl_4PbSe_3



50 мол. % Tl_4PbSe_3



90 мол. % Tl_4PbSe_3

Рис. 2. Мікроструктура деяких сплавів системи $Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$.

Таблиця. Реалізація планів методу «рухомих» симплексних трикутників у квазіпотрійній системі $Tl_9BiSe_6-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$

Вузол	Склад (мол.%)			Т, К
	Tl_9BiSe_6	Tl_2Se	Tl_4PbSe_3	
Y_1	100	0	0	786
Y_2	0	100	0	644
Y_3	0	0	100	803
Y_{12}	50	50	0	760
Y_{23}	0	50	50	775
Y_{13}	50	0	50	796
Y_{123}	33	33	33	777

Проведені дослідження дали можливість вивчити характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$, вперше побудувати проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник (рис.3).

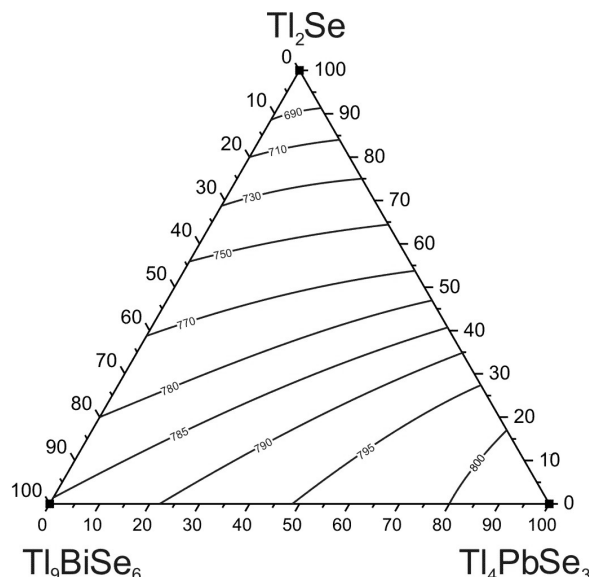


Рис. 3. Проекція поверхні ліквідусу системи $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$.

Сторони квазіпотрійної системи утворюють три квазібінарні системи, які характеризуються утворенням необмежених

рядів твердих розчинів, завдяки ізоструктурності бінарного Tl_2Se та тернарних талійвмісних селенідів Tl_9BiSe_6 та Tl_4PbSe_3 . Тому вихідні компоненти системи $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$ змішуються в необмежених кількостях, утворюючи неперервні ряди твердих розчинів.

Висновки

Методами ДТА, РФА, МСА з використанням математичного моделювання вивчено фізико-хімічну взаємодію у квазіпотрійній системі $Tl_9BiSe_6-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$. Побудовано проєкцію поверхні ліквідусу. Встановлено, що вихідні компоненти (Tl_2Se , Tl_9BiSe_6 та Tl_4PbSe_3) змішуються в необмежених кількостях, утворюючи неперервні ряди твердих розчинів.

Список використаних джерел

1. Mcguire M.A., Reynolds T.K., Disalvo F.J. Exploring thallium compounds as thermoelectric

materials: Seventeen new thallium chalcogenides. *Chemistry of materials*. 2005, 17(11), 2875-2884.

2. Масалович О.О., Рак Д.М., Сабов М.Ю. Триангуляція системи $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$. *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2011, 25, 14-16.

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. Малаховская-Росоха Т.А., Сабов М.Ю., Барчий И.Е., Переш Е.Ю. Фазовые равновесия в системе $Tl_2Se-PbSe$, выращивание и свойства монокристаллов Tl_4PbSe_3 . *Неорг. матер.* 2011, 47(7), 784-786.

5. Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Peresh E.Yu., Pavlyuk V., Marciniak B. Crystal structure of the Tl_4PbSe_3 ternary compound. *Chem. Met. Alloys*. 2009, 2, 15-17.

6. 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(6), 1479-1484.

7. Барчий І.Є. Математичне моделювання фазових рівноваг у квазітернарній системі $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_5Se_2I$. *Укр. хім. журн.* 2001, 67(11), 18-23.

Стаття надійшла до редакції: 22.05.2014.

PHASE EQUILIBRIA IN THE $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$ SYSTEM

Masalovich O.O., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Malakhovska T.O., Solomon A.M.

Phase equilibria in the $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$ system were studied by differential thermal analysis, X-ray powder diffraction, and microstructure analyses. Phase diagram of the $Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$ quasibinary section and a projection of the liquidus surface of $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$ system were constructed. The formation of non limited solid solution was established in the $Tl_2Se-Tl_9BiSe_6-Tl_4PbSe_3$ system.