

УДК 546.541.12.017

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ У СИСТЕМІ $\text{GeSe}_2\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$

Глух О.С., Барчий І.Є., Сабов М.Ю., Цигика В.В.

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

Одним із можливих шляхів пошуку нових матеріалів є дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем, які відображають фізико-хімічну взаємодію компонентів, фазовий склад, характер утворення проміжних сполук та межі існування твердих розчинів на їх основі, оскільки в області однорідності спостерігається неперервна зміна властивостей від складу, що сприяє створенню перспективних у практичному використанні матеріалів з передбачуваними характеристиками. У цьому відношенні істотне місце відводиться халькогенідним сполукам, оскільки їх кристали володіють комплексом важливих фізико-хімічних і електрофізичних властивостей: мають широкі області пропускання у видимій та ІЧ областях, великі показники заломлення, чітко виражену анізотропію, характеризуються доступною технологічністю і хорошою відтворюваністю результатів.

Дослідженню фізико-хімічної взаємодії у системі $\text{Tl}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-SnSe}_2$ передувала її триангуляція [1]. Застосування методу Гюртлера дало можливість встановити напрямок обмінної реакції $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3 + \text{SnSe}_2 \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{SnSe}_3 + \text{GeSe}_2$, а відтак і квазібінарність перерізу $\text{GeSe}_2\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$.

Сплави для дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі $\text{GeSe}_2\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$ одержували шляхом сплавлення необхідних кількостей бінарних талій (I), германій (IV) та станум (IV) селенідів прямим однотемпературним методом у вакуумованих кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу складала 1030 К, нагрівання до максимальної температури здійснювали із швидкістю

100 град/год. Для приведення сплавів у рівноважний стан проводили гомогенізуючий відпал протягом 480 годин при температурі 423 К із наступним їх загартуванням. Одержані сплави досліджували методами ДТА (Табл. 1) та РФА (Рис 2) із залученням математичного моделювання [2, 3].

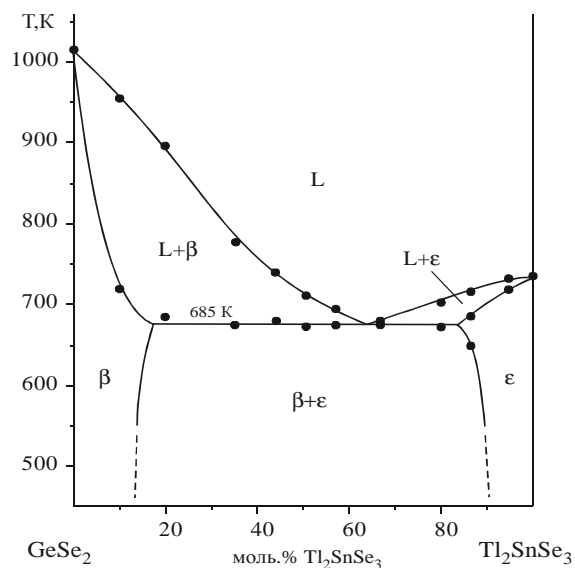


Рис.1 Діаграма стану квазібінарного перерізу $\text{GeSe}_2\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$

Переріз $\text{GeSe}_2\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$ є квазібінарним перерізом системи $\text{Tl}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-SnSe}_2$ і перетинає поля первинних кристалізацій β - та ϵ - кристалів на основі GeSe_2 та Tl_2SnSe_3 (Рис.1). Гілки первинних кристалізацій перетинаються в точці неваріантної евтектичної рівноваги (67 моль.% Tl_2SnSe_3 , 685 К), яка характеризується проходженням процесу $\text{L} \leftrightarrow \beta + \epsilon$. Солідус системи утворюють гілки

закінчення кристалізації β -фази (0–17 моль% Tl_2SnSe_3 , температурний інтервал 993–685 К), сумісної кристалізації β - та ϵ -фаз (17–82 моль% Tl_2SnSe_3 , 658 К) та закінчення кристалізації ϵ -фази (82–100 моль% Tl_2SnSe_3 , 685–732 К). Склад евтектичної точки визначали за допомогою трикутника Таммана.

Ширина областей граничних твердих розчинів при температурі евтектичного

перетворення на основі вихідних компонентів складає для β -фази – 18 моль.% і ϵ -фази – 17 моль.%. З пониженням температури ширина областей гомогенності вихідних сполук зменшується і при температурі гомогенізуючого відпаду 423 К складає 13 і 10 моль.% відповідно.

Таблиця 1

Результати ДТА і РФА сплавів системи $GeSe_2-Tl_2SnSe_3$

№ сплаву	Склад моль% Tl_2SnSe_3	Температура ендотермічних ефектів, К	Фазовий склад сплавів
79	0	993	β
136	10	720, 952	β
135	20	684, 897	$\beta+\epsilon$
134	35,5	676, 778	$\beta+\epsilon$
133	44	680, 739	$\beta+\epsilon$
120	51	672, 712	$\beta+\epsilon$
132	57	674, 693	$\beta+\epsilon$
97	67	676	$\beta+\epsilon$
103	80	672, 701	$\beta+\epsilon$
131	87	648, 684, 714	$\beta+\epsilon$
130	95	718, 731	ϵ
30	100	732	ϵ

Утворення граничних твердих розчинів (V тип діаграм стану за Розебомом – евтектичний тип взаємодії) пояснюється

відмінністю кристалохімічних параметрів вихідних компонентів досліджуваної системи (Табл. 2).

Таблиця 2

Кристалохімічні параметри сполук у системі $GeSe_2-Tl_2SnSe_3$

Сполука	Сингонія	Просторова група	Параметри комірки, нм	$d_{рентг}$, Г/см ³	
$GeSe_2$	літ. [4]	монокл.	$P2_1/c$	$a=0,7016$; $b=1,6796$; $c=1,1831$; $\beta=90,7$	4,393
	розр.	монокл.	$P2_1/c$	$a=0,6994$; $b=1,6882$; $c=1,1870$; $\beta=90,6$	4,370
Tl_2SnSe_3	літ. [5]	орторомб.	$Pnam$	$a=0,8051$; $b=0,8169$; $c=2,1240$	7,268
	розр.	орторомб.	$Pnam$	$a=0,8074$; $b=0,8194$; $c=2,134$	7,191

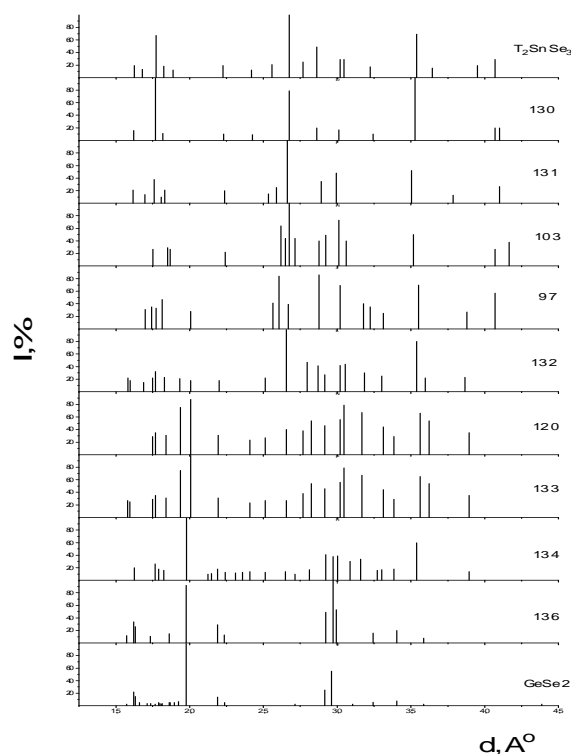


Рис.2 Штрих-діаграма сплавів квазібінарного перерізу $\text{GeSe}_2\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$

Вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії, встановлення умов формування бінарних і тернарних сполук, граничних твердих розчинів на їх основі у системі $\text{Tl}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-SnSe}_2$, і для перерізу $\text{GeSe}_2\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$ зокрема, дає можливість підібрати оптимальні склад та умови вирощування монокристалів тернарних халькогенідів, що

мають високі термоелектричні показники і можуть використовуватись як ефективні середньотемпературні перетворювачі теплової енергії [6, 7].

ЛІТЕРАТУРА

1. Барчій І.Є., Глух О.С. Триангуляція квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-SnSe}_2$ // Вісник УжНУ. Серія Хімія.– 2005.– Випуск 14.– С.139–141.
2. Уфимцев В.Б., Лобанов А.А. Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.
3. Барчій І.Є. Математичне моделювання фазових рівноваг у квазітернарній системі $\text{Tl}_2\text{S-Tl}_2\text{Se-Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$ // Укр. хім. журнал.– 2001.– Т.67, №11.– С. 18–23.
4. Dittmar G., Schaefer H. Kristallstruktur von Germaniumdiselenid // Acta Crys.– 1976.– Vol.32.– P. 2726–2728.
5. Jaulmes S., Houenou P. Structure cristalline du seleniure d'etain(IV) et de thallium(I): Tl_2SnSe_3 // Mater. Res. Bul.– 1980.– Vol.15.– S. 911–915.
6. Глазов В.М., Охотин А.С., Боровикова Р.П., Пушкарский А.С. Методы исследования термоэлектрических свойств полупроводников. М.: Атомиздат, 1969. 175 с.
7. Harman, J.H. Cahn, M.J. Logan. Measurement of Thermal Conductivity by Utilization of the Peltier Effect // J. Of Applied Physics. –1959.– Vol.30, №9.– P. 1351–1359.

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE $\text{GeSe}_2\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$ SYSTEM.

Glukh O.S., Barchij I.Y., Sabov M.Yu, Tsygyka V.V.

The physico-chemical interaction was studied in the $\text{GeSe}_2\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$ system. The phase diagram was plotted. The $\text{GeSe}_2\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3$ system is characterized by the eutectic type of interaction $\text{L} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ (67 mol.% Tl_2SnSe_3 , 685 K). The limited solid solution on the base of binary selenides (β) and ternary (ϵ) compounds are formed in the quasibinary system.