

ВЗАЄМОДІЯ ПО ПЕРЕРІЗАХ $Tl_4Si(Ge, Sn)Se_4-CdSe$

Селезень А., Піскач Л.

Волинський національний університет імені Лесі Українки, кафедра хімії та технологій, пр. Волі, 13, Луцьк, 43025, Україна

selezen.andrij@vnu.edu.ua

Деякі халькогенідні сполуки Талію типу 4:1:4 відносять до ефективних термоелектричних матеріалів, оскільки речовини на їх основі проявляють високі значення коефіцієнта добротності [1, 2].

При дослідженні квазіпотрійних систем $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$ встановлено квазібінарність перерізів $Tl_4Si(Ge, Sn)Se_4-CdSe$ та побудовано їх діаграми стану. Вихідні сполуки Tl_4SiSe_4 , Tl_4GeSe_4 , Tl_4SnSe_4 та $CdSe$ утворюються конгруентно при 657 К [3], 650 К [4], 718 [5] та 1512 К [6] відповідно. Дані сполуки кристалізуються у моноклінній сингонії: Tl_4SiSe_4 (*III* $C2/c$) [3], Tl_4GeSe_4 (*III* $C2/c$) [4], Tl_4SnSe_4 (*III* $P2_1/c$) [5]. Для кристалічної структури сполук $Tl_4Si(Ge, Sn)Se_4$ властивим є координування навколо D^{IV} -елемента тетрадрів $[D^{IV}X_4]^{4-}$, об'єднаних за допомогою Tl^+ -іонами в ланцюги [7]. Сполука $CdSe$ при н. у. кристалізується у структурному типі вюрциту, *III* b_3mc [6].

Усі три перерізи евтектичного типу з твердими розчинами (до 5 мол. %) на основі вихідних компонентів, за виключенням системи Tl_4SnSe_4-CdSe , де розчинність на основі тернарного селеніду складає близько 10 мол. % (рис. 1-3).

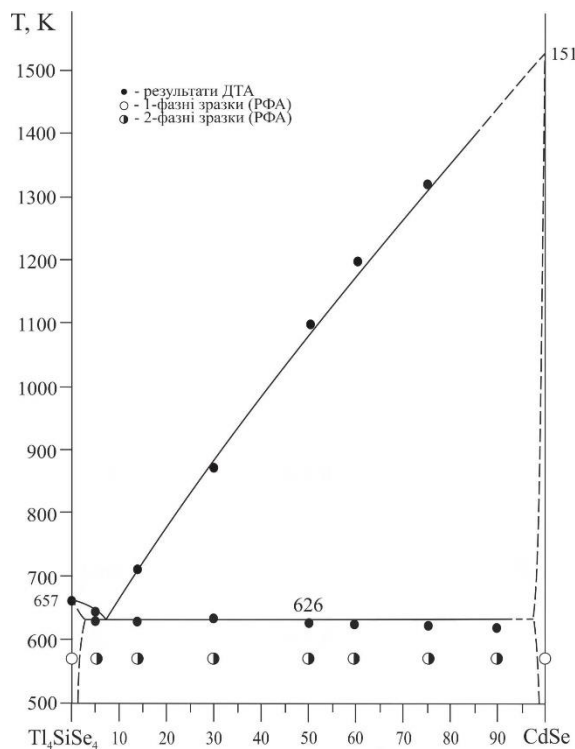


Рис. 1. Діаграма стану системи Tl_4SiSe_4-CdSe

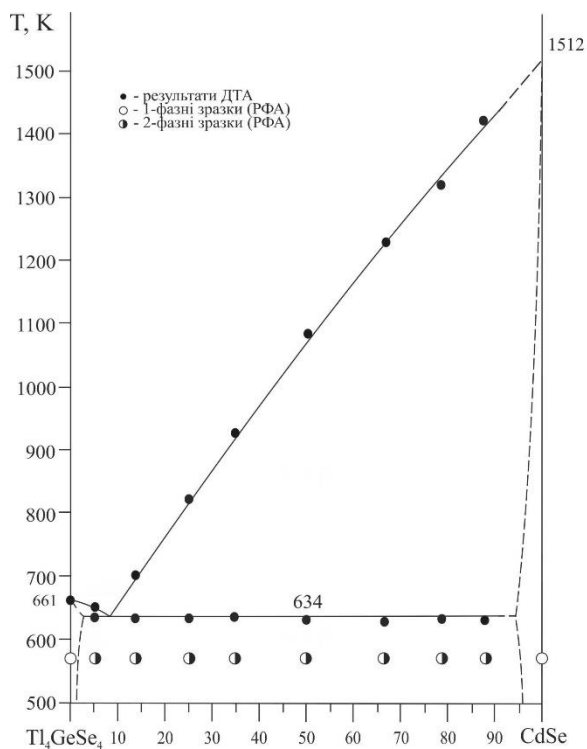


Рис. 2. Діаграма стану системи Tl_4GeSe_4-CdSe

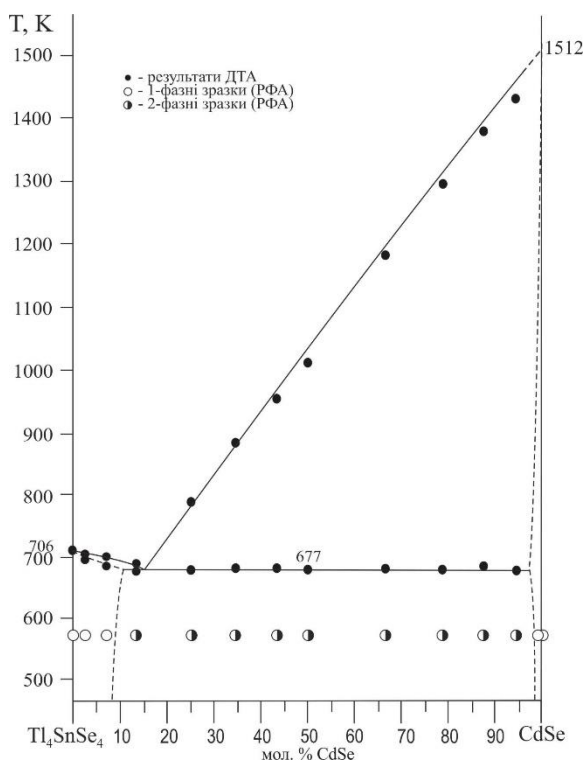


Рис.3. Діаграма стану системи Tl₄SnSe₄-CdSe

Взаємодія у даних системах протікає за евтектичною реакцією $L_e \leftrightarrow \alpha + \beta$, де α – тверді розчини на основі тернарних Tl₄Si(Ge, Sn)Se₄, а β – тверді розчини на основі бінарного CdSe. Координати евтектичних точок становлять 7 мол. % CdSe при 626 К, 8 мол. % CdSe при 634 К та 15 мол. % CdSe при 677 К в системах Tl₄SiSe₄-CdSe, Tl₄GeSe₄-CdSe та Tl₄SnSe₄-CdSe відповідно.

Температура евтектичного процесу корелює з температурою плавлення тернарного селеніду

Отже, перерізи Tl₄Si(Ge, Sn)Se₄-CdSe є квазібінарними системами та разом із системами Tl₂Si(Ge, Sn)Se₃-CdSe поділяють кожен квазіпотрійну систему Tl₂Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se₂ на три підлеглі підсистеми: Tl₂Se-Tl₄Si(Ge, Sn)Se₄-

CdSe, Tl₄Si(Ge, Sn)Se₄-Tl₂Si(Ge, Sn)Se₃-CdSe, Tl₂Si(Ge, Sn)Se₃-Si(Ge, Sn)Se₂-CdSe.

Література:

- [1] Малаховська Т.О., Глух О.С., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. Термоелектричні властивості монокристалів сполук Tl₄SnS₄(Se₄) і Tl₂SnS₃(Se₃) // Т.О. Малаховська. Укр. хім. журн. 2009. Т. 75, № 5, С.25-27.
- [2] Shevelkov A.V. Chemical aspects of the design of thermoelectric materials // Rus. Chem. Rev. 77 (1) 1-19 (2008) <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003746>
- [3] Eulenberger G. Structures of Tetrathallium(I) Tetrathiosilicate(IV) and Tetrathallium(I) Tetraselenosilicate(IV) / G. Eulenberger // Acta Cryst. C. – 1986. – V. 42. – P. 528–534. <https://doi.org/10.1107/S0108270186095501>
- [4] Glukh O.S. Crystal structure of the Tl₄GeSe₄ / O. S. Glukh, M. Yu. Sabov, I. E. Barchij, V. V. Pavlyuk, B. Marciniak // Chem. Met. Alloys. – № 2. – 2009. – P. 10–14. <https://www.chemetal-journal.org/ejournal4/CMA0079.pdf>
- [5] Akinochi G. Etude structurale de Tl₄SnSe₄ / G. Akinochi, P. Hounou, S. Oyetola, R. Eholie, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, M. Maurin // J. Solid State Chem. – 1991. – V. 93. – P. 336–340. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90307-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90307-4)
- [6] Абрикосов Н. Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В. и др. – М.: Наука, 1975. – 219 с.
- [7] Мозолюк М.Ю. Фазові рівноваги та властивості фаз у системах Tl₂X-B^{II}X-D^{IV}X₂ і TlC^{III}X₂-D^{IV}X₂ (B^{II} – Hg, Pb; C^{III} – Ga, In; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) : дис. ... канд. хім. наук : 01.02.04. Ужгород, 2013. 169 с.