

УДК: 546.683+546.48+546.81+661.691

Селезень А.О., асп.; Піскач Л.В., к.х.н., проф.

ВЗАЄМОДІЯ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$

Волинський національний університет імені Лесі Українки,
Кафедра неорганічної та фізичної хімії, 43025, м. Луцьк
e-mail: selezen.andrij@vnu.edu.ua

Досліджено характер фізико-хімічної взаємодії в системі $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$ методами РФА, ДТА та МСА. При 570 К в рівновазі знаходяться α -, β -, γ -, δ -, ε -, η -, σ -тверді розчини на основі Tl_2Se , $CdSe$, $SnSe_2$, Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 , $Tl_2Sn_2Se_5$ і НТМ- $Tl_2CdSnSe_4$, що кристалізується в тетрагональній сингонії (*ПГ I-42m*). Побудовано поверхню ліквідусу даної системи, до складу якої входять поля первинної кристалізації усіх твердих розчинів, а також η' -твердий розчин на основі ВТМ- $Tl_2CdSnSe_4$. Ці поля розділені 21 моноваріантними кривими та 19 нонваріантними точками. В системі протікає шість нонваріантних процесів: три перитектичні $LU_1+\beta\leftrightarrow\delta+\sigma$, $LU_2+\beta\leftrightarrow\sigma'+\gamma$, $LU_3+\gamma\leftrightarrow\sigma'+\eta$ та три евтектичні $LE_1\leftrightarrow\alpha+\beta+\delta$, $LE_2\leftrightarrow\delta+\varepsilon+\sigma$, $LE_3\leftrightarrow\varepsilon+\eta+\sigma$ та процеси, що пов'язані з фазовим переходом тетравної фази $\sigma\leftrightarrow\sigma'$. Двома квазібінарними перерізами Tl_4SnSe_4-CdSe та Tl_2SnSe_3-CdSe квазіпотрійна система $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$ триангулюється на три вторинні квазіпотрійні підсистеми: $Tl_2Se-CdSe-Tl_4SnSe_4$, $Tl_4SnSe_4-CdSe-Tl_2SnSe_3$ та $Tl_2SnSe_3-CdSe-SnSe_2$, для яких побудовано просторові діаграми стану. В першій підсистемі протікає евтектичний процес E_1 при 592 К; в другій підсистемі – перитектичний U_1 при 680 К та евтектичний E_2 при 665 К процеси. В третій підсистемі мають місце: два перитектичні U_2 при 775 К та U_3 при 696 К та евтектичний E_3 при 643 К процеси; при 623 К знаходиться площина, що пов'язана з твердофазним розпадом сполуки $Tl_2Sn_2Se_5$: $\eta\leftrightarrow\varepsilon+\gamma$.

Ключові слова: фазові рівноваги; політермічні перерізи; поверхня ліквідусу; просторова фазова діаграма.

Квазіпотрійна система $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$ утворена сполуками, більшість з яких є напівпровідниковими матеріалами та проявляють термелектричні, нелінійно-оптичні властивості та інші [1-7]. Існування твердих розчинів в цій системі дає можливість керувати параметрами цих фаз. Крім того, тетравна сполука $Tl_2CdSnSe_4$ цієї системи нецентросиметрична [8] та є прямозонним напівпровідником з р-типом провідності [9]. Взаємодію між Tl_2SnSe_3 та $CdSe$, де представлено інконгруентний характер утворення $Tl_2CdSnSe_4$ при 860 К наведено у роботі [8]. Вона існує у двох модифікаціях: НТ-модифікація (до 687 К) належить до тетрагональної сингонії (*ПГ I-42m*). Також досліджено ізотермічний переріз системи $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$, що показує рівноваги при 570 К [10]. В середині системи при наявності семи однофазних налічується п'ять двофазних та п'ять трифазних областей.

Діаграма стану системи $Tl_2Se-CdSe$ наводиться в [11, 12]. В роботі [11] вона є евтектичного типу з координатами евтектичної точки 10 мол. % та 626 К. В [12] є дані про утворення при 581 К конгруентної сполуки $Tl_{16}Cd_3Se_{11}$ при складі 27.3 мол. % $CdSe$.

Діаграма стану системи $Tl_2Se-SnSe_2$ вивчалася в [13-16]. В [13] вказується на утворення конгруентних сполук: Tl_4SnSe_4 (718 К), Tl_2SnSe_3 (735 К) та інконгруентної $Tl_2Sn_2Se_5$ (732 К), яка твердофазно розкладається при 655 К. Згідно з [14] сполука Tl_2SnSe_3 плавиться конгруентно при 745 К, а Tl_4SnSe_4 та $Tl_2Sn_2Se_5$ – інконгруентно при 693 К та 733 К відповідно. За даними [15] сполуки $Tl_{30}SnSe_{17}$, Tl_4SnSe_4 та $Tl_4Sn_3Se_8$ плавляться конгруентно при 663, 699 та 749 К відповідно, а Tl_2SnSe_3 та $Tl_2Sn_2Se_5$ – інконгруентно при 714 К і 745 К (друга розкладається при 636 К). У роботі [16]

стверджується, що сполука Tl_4SnSe_4 володіє областю гомогенності до 1 мол. % при 423 К.

Дослідження системи $CdSe-SnSe_2$ проводились в [17]. В роботі вказується на можливість існування потрібної сполуки складу $CdSnSe_3$. Згідно [18] діаграма стану є евтектичного типу. Положення евтектичної точки 78 мол. % $SnSe_2$ та 893 К, на основі вихідних сполук є незначна розчинність при температурі 823 К: на основі $CdSe$ 1 мол. % $SnSe_2$, на основі $SnSe_2$ – менше, ніж 0,5 мол. % $CdSe$.

Так як бінарні сполуки Tl_2Se , $CdSe$ і $SnSe_2$ плавляться конгруентно та володіють вузькими областями гомогенності, що включають стехіометричний склад, тому можуть виступати компонентами квазіпотрійної системи $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$.

Експериментальна частина

Сплави синтезували у муфельній печі МП-60 із простих речовин талію, кадмію, олова та селену з вмістом основної речовини не менше 99,99 мас. % у вакуумованих до тиску 10^{-3} мм.рт.ст. кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу складала 1170-1550 К залежно від складу зразків у системі. Всі сплави гомогенізували при 570 К протягом 250 год, після чого проводилось їх загартування у 20 %-ий водний розчин $NaCl$.

Ідентифікацію усіх сполук та дослідження одержаних сплавів здійснювали за допомогою методів рентгенофазового (РФА), мікроструктурного (МСА) та диференційного термічного (ДТА) аналізів.

Рентгенофазовий аналіз проводився на дифрактометрі ДРОН 4-13 ($Cu K\alpha$ -випромінювання, інтервал $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок – $0,05^\circ$, експозиція – 5 с у точці). Розрахунок кристалохімічних параметрів за дифрактограмами зразків проводився методом Рітвельда за допомогою програми WinCSD [20].

Диференційно-термічний аналіз (ДТА) проводили на приладі «Термодент ПР-04» з автоматизованим управлінням з використанням комбінованої Pt-Pt/Rh термопари та Al_2O_3 як еталону.

Мікроструктурний аналіз (МСА) здійснювали, використовуючи установку Leica VMHT Auto.

Результати та їх обговорення

Досліджено вісім політермічних перерізів, підтверджено при 570 К існування α -, β -, γ -, δ -, ε -твердих розчинів на основі Tl_2Se , $CdSe$, $SnSe_2$, Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 та виявлено твердофазну розчинність (η -, σ -, σ' -розчини) на основі $Tl_2Sn_2Se_5$ і НТ та ВТ модифікацій $Tl_2CdSnSe_4$ відповідно. НТМ (σ') кристалізується в тетрагональній сингонії ($PI-42m$). Побудовано поверхню ліквідусу, а також просторову діаграму стану у вигляді трьох вторинних квазіпотрійних підсистем $Tl_2Se-CdSe-Tl_4SnSe_4$, $Tl_4SnSe_4-CdSe-Tl_2SnSe_3$ та $Tl_2SnSe_3-CdSe-SnSe_2$, що утворені триангулюючими квазібінарними Tl_4SnSe_4-CdSe , Tl_2SnSe_3-CdSe та обмежуючими перерізами системи.

Переріз $Tl_2Se-CdSe$

Оскільки у літературі наведено різні результати рівноваг в системі $Tl_2Se-CdSe$, то для уточнення останніх проводилося дослідження взаємодії між Tl_2Se та $CdSe$ (Рис. 1).

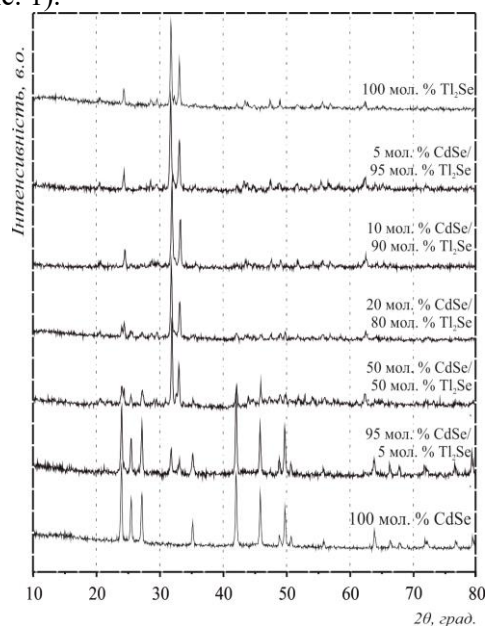


Рис. 1. Дифрактограми сплавів системи $Tl_2Se-CdSe$.

На дифрактограмах досліджених зразків спостерігається дві системи рефлексів, що відповідають твердим розчинам на основі вихідних сполук Tl_2Se і $CdSe$ та засвідчують відсутність сполуки

$Tl_{16}Cd_3Se_{11}$, про яку повідомлено у роботі [12].

Діаграма стану системи $Tl_2Se-CdSe$ (Рис. 2) належить до IV-го типу за Розебомом (евтектичного: $L_e \leftrightarrow \alpha + \beta$) з координатами евтектичної точки 13 мол. % $CdSe$ при 622 К, що підтверджує результати роботи [11].

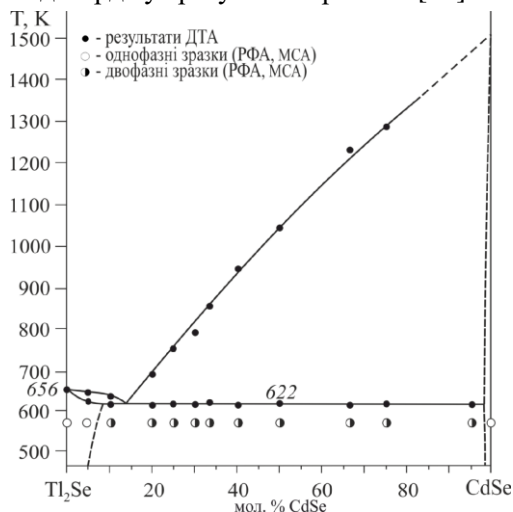


Рис. 2. Діаграма стану системи $Tl_2Se-CdSe$.

Тверді розчини на основі компонентів Tl_2Se (α) та $CdSe$ (β) знаходяться в межах 7 та ~3 мол. % відповідно при температурі відпалу (570 К).

Переріз Tl_4SnSe_4-CdSe

Переріз Tl_4SnSe_4-CdSe є квазібінарним евтектичного типу ($L_e \leftrightarrow \delta + \beta$) з координатами евтектики 15 мол. % $CdSe$ при 703 К (Рис. 3). Тверді розчини на основі компонентів Tl_4SnSe_4 (δ) та $CdSe$ (β) складають 10 та ~3 мол. % відповідно при 570 К.

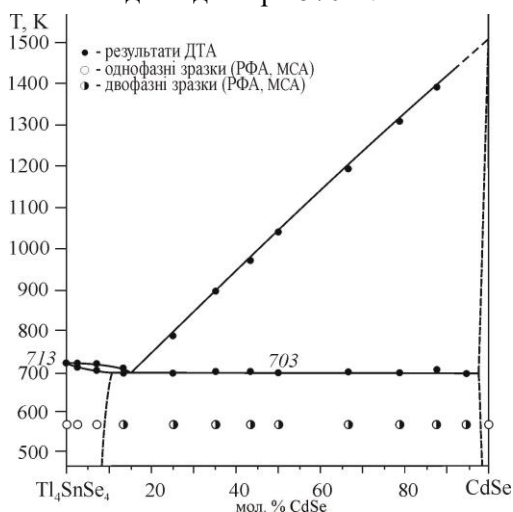


Рис. 3. Діаграма стану системи $Tl_4SnSe_4 - CdSe$.

Переріз $A-SnSe_2$ ($A = Tl_2CdSe_2$)

Політермічний переріз $A-SnSe_2$ (A – зразок складу 50 мол. % $Tl_2Se/50$ мол. % $CdSe$) перетинає два квазібінарні перерізи Tl_4SnSe_4-CdSe та Tl_2SnSe_3-CdSe і є двофазною рівновагою в інтервалі 50-100 мол. % $SnSe_2$ в квазіпотрійній системі (Рис. 4).

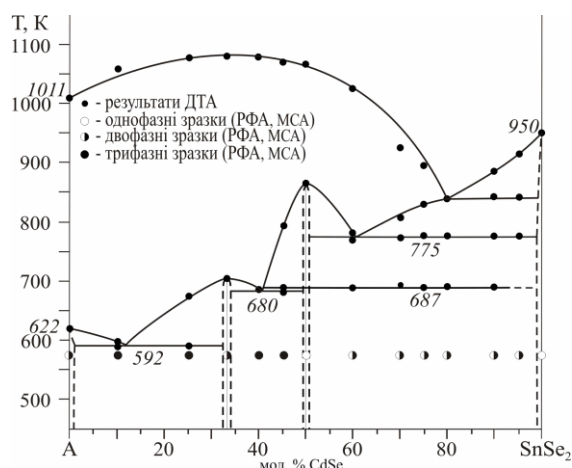


Рис. 4. Діаграма стану політермічного перерізу $A-SnSe_2$.

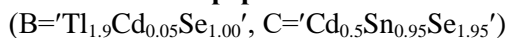
Ліквідусом є криві, що відповідають початку кристалізації β - та γ -твердих розчинів на основі $CdSe$ та $SnSe_2$ відповідно.

Нижче первинної кристалізації цих фаз проходить вторинна кристалізація: бінарних евтектичних ($\alpha + \beta$, $\beta + \delta$) та перитектичної ($\beta + \sigma'$, $\beta + \sigma$) сумішей, що починаються в e_1 , e_6 , p_2 та поле сумісної кристалізації $\beta + \gamma$ твердих розчинів, після їх первинної кристалізації.

Солідусом перерізу є третинна кристалізація, що представлена горизонталями при температурах 592, 680 К, які відповідають двом потрійним нонваріантним процесам: евтектичному E_1 та перитектичному U_1 процесам. Горизонталь при 775 К є з'єднуючою прямою потрійного нонваріантного процесу U_2 (Табл. 1). Додатково солідусом є криві, що відповідають завершенню кристалізації подвійних евтектик e_1 та e_6 (вище температур E_1 та U_1) та граничного γ -твердого розчину вище температури U_2 . Нижче солідусу сплави є трифазними: в межах 0-33,3 мол. % $SnSe_2$ α -, β - та δ -тверді розчини, від 33,3 до 50 мол. % $SnSe_2$ β -, δ та σ -тверді розчини. Горизонталь при 687 К відповідає

поліморфному перетворенню тетравної сполуки $\sigma \leftrightarrow \sigma'$.

Переріз В–С



На політермічному перерізі В–С (ізоконцентрація 5 мол. % CdSe) ліквідус складається з п'яти областей первинної кристалізації α -, δ -, ε -, η -, γ -твердих розчинів на основі Tl_2Se , Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 , $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ та SnSe_2 (Рис. 5).

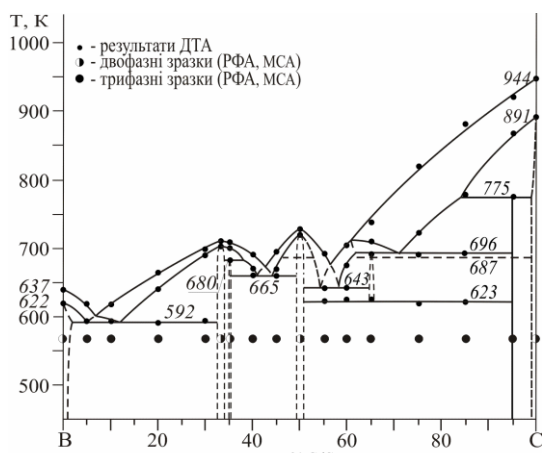


Рис. 5. Діаграма стану політермічного перерізу В–С.

Нижче від первинної проходить вторинні кристалізації фаз в першій половині перерізу до горизонталей при 592 К ($\alpha + \beta$, $\alpha + \delta$, $\beta + \delta$), 680 К ($\beta + \delta$), 665 К ($\delta + \sigma$, $\varepsilon + \sigma$, $\delta + \sigma$); в другій половині – при 643 К ($\varepsilon + \sigma$, $\varepsilon + \eta$, $\eta + \sigma$), 696 К ($\eta + \sigma'$, $\gamma + \sigma'$), та 775 К ($\gamma + \beta$). Два поля вторинної кристалізації $\delta + \sigma'$ додаються через поліморфізм $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$.

Горизонталі при вище зазначених температурах складають солідус системи та належать потрійним нонваріантним процесам E_1 , U_1 , E_2 , E_3 , U_3 та U_2 відповідно (рівняння нонваріантних процесів наведено в табл. 1). Також солідусом є лінії закінчення кристалізації суміші сплавів трьох подвійних евтектик e_1 , e_6 , e_7 та із з'єднуючих прямих потрійних перитектик U_1 - U_3 , вище температур протікання цих нонваріантних процесів. Нижче солідусу знаходиться шість областей третинної кристалізації $\alpha + \beta + \delta$, $\delta + \beta + \sigma$, $\delta + \sigma + \varepsilon$, $\varepsilon + \sigma + \eta$, $\eta + \sigma' + \gamma$, яка при 687 К переходить в $\eta + \sigma + \gamma$ та $\sigma' + \beta + \gamma$, що як і попередня при 687 К перетворюється в

$\sigma + \beta + \gamma$. Однак при 623 К твердий розчин на основі $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ твердофазно розпадається на суміш твердих розчинів на основі Tl_2SnSe_3 та SnSe_2 ($\eta \leftrightarrow \varepsilon + \gamma$).

Переріз $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ –CdSe

Політермічний переріз $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ –CdSe (Рис. 6) є неквазібінарним так як $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ утворюється інконгруентно та твердофазно розкладається. У квазіпотрійній системі Tl_2Se –CdSe– SnSe_2 він перетинає об'єми кристалізації підсистеми Tl_2SnSe_3 –CdSe– SnSe_2 .

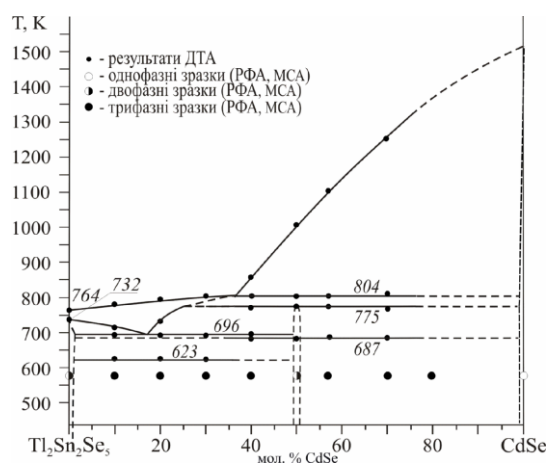


Рис. 6. Діаграма стану політермічного перерізу $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ –CdSe.

Ліквідус описується двома кривими первинної кристалізації γ - та β -твердих розчинів на основі SnSe_2 та CdSe, нижче яких вторинно кристалізуються: $\eta + \gamma$, $\gamma + \sigma'$, $\beta + \gamma$.

Солідусом є горизонталі при 696 та 775 К, що належать потрійним перитектичним процесам U_3 та U_2 (див. табл. 1). Додатково солідусом є лінії закінчення кристалізації η , $\sigma' + \gamma$ та β твердих розчинів вище відповідних нонваріантних процесів. Нижче солідусу дві трифазні області $\eta + \sigma' + \gamma$ та $\sigma' + \beta + \gamma$ обмежені та розділені невеликими одно- та двофазними областями: η , $\sigma' + \gamma$ та β . Фазове перетворення при 687 К сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ перетинає три із п'яти підсолідусних полів і додає ще дві області: $\eta + \sigma + \gamma$ та $\sigma + \beta + \gamma$ трифазних рівноваг. Додатково в першій половині цього перерізу, як і в попередньому, горизонталь при 623 К відповідає твердофазному розпаду $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ на Tl_2SnSe_3 та SnSe_2 . Тому під полем η

створюється поле $\varepsilon+\gamma$, а під полем $\eta+\sigma+\gamma$ – поле $\varepsilon+\sigma+\gamma$.

Переріз $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{--Tl}_2\text{CdSnSe}_4$

Політермічний переріз $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{--Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ (Рис. 7) неквазібінарний та знаходиться в тій же підсистемі ($\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe--SnSe}_2$), що і попередній.

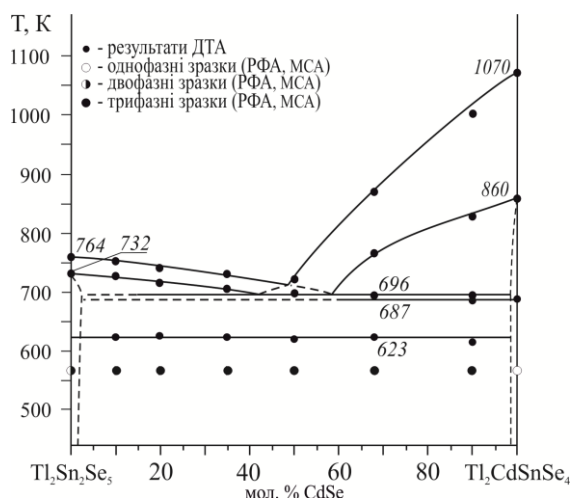


Рис. 7. Діаграма стану політермічного перерізу $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{--Tl}_2\text{CdSnSe}_4$.

Його ліквідус аналогічно до попереднього перерізу показує наявність первинної кристалізації γ - та β -твердих розчинів на основі SnSe_2 та CdSe , нижче якої проходить вторинна кристалізація бінарних перитектичних ($\gamma+\eta$, $\beta+\sigma'$) сумішей, що починаються в p_1 та p_2 та поле сумісної кристалізації $\gamma+\beta$ твердих розчинів, після їх первинної кристалізації. При 687 К проходить фазове перетворення $\sigma\leftrightarrow\sigma'$.

Солідус перерізу описується горизонталлю при температурі 696 К (відповідає перитектиці U_3 , а даний переріз є з'єднуючою прямою цього потрійного перитектичного процесу), нижче якої сплави двофазні до горизонталі при 623 К, що пов'язана з твердофазним розпадом $\eta\leftrightarrow\varepsilon+\gamma$. Нижче цієї температури сплави є трифазними.

Переріз $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--Tl}_2\text{CdSnSe}_4$

Політермічний переріз $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ (Рис. 8) неквазібінарний та є з'єднуючою прямою потрійного

перитектичного процесу U_1 ($L+\beta\leftrightarrow\delta+\sigma'$) та перетинає поля кристалізації підсистеми $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$.

Нижче ліквідусу первинно кристалізуються δ - та β -тверді розчини на основі Tl_4SnSe_4 та CdSe , вторинно – евтектична ($\delta+\beta$) та перитектична ($\beta+\sigma'$, а далі $\beta+\sigma$) суміші до температури 680 К, нижче якої зразки є двофазними ($\delta+\sigma$). При 687 К має місце фазовий перехід $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$.

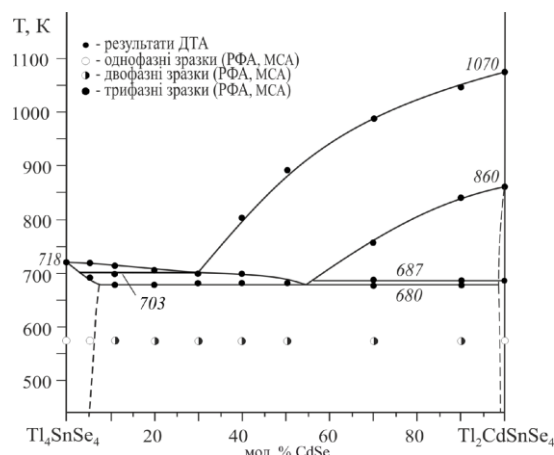


Рис. 8. Діаграма стану політермічного перерізу $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--Tl}_2\text{CdSnSe}_4$.

На основі Tl_4SnSe_4 в квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se--CdSe--SnSe}_2$ найбільший твердий розчин (при 570 К близько 7 мол. % по цьому перерізу).

Переріз $\text{Tl}_2\text{Se--Tl}_2\text{CdSnSe}_4$

Політермічний переріз $\text{Tl}_2\text{Se--Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ (рис. 9) перетинає квазібінарний переріз $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--CdSe}$. Ліквідус складається з двох областей, які відповідають початку кристалізації α - та β -твердих розчинів на основі Tl_2Se і CdSe , нижче яких знаходяться вторинні кристалізації сумішей бінарних сплавів $\alpha+\beta$, $\beta+\delta$ та дві області ($\beta+\sigma'$ і $\beta+\sigma$), що розділені фазовим перетворенням сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$, що починають кристалізуватися при температурах евтектик e_1 , e_6 та перитектики p_2 .

Солідус перерізу представлений горизонталлями при 592 та 680 К, які належать потрійним евтектичному E_1 та перитектичному U_1 процесам (див. Табл.1).

Додатково солідусом є лінії, що відділяють α - та σ' і σ -тверді розчини вище температур цих нонваріантних процесів.

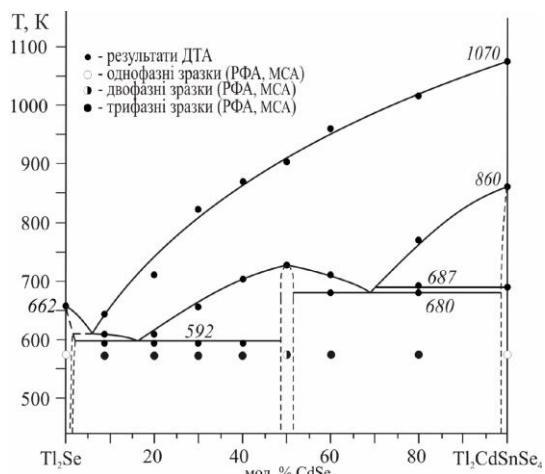


Рис. 9. Діаграма стану політермічного перерізу $Tl_2Se-Tl_2CdSnSe_4$.

Нижче солідусу сплави трифазні, розділені двофазним полем вторинної кристалізації евтектичної суміші $\delta+\beta$ та

обмежені α -, $\alpha+\beta$, σ' і σ -твердими розчинами. Розчинність на основі Tl_2Se та $Tl_2CdSnSe_4$ незначна та сягає 1-2 мол. %.

Поверхня ліквідусу системи $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$

Поверхня ліквідусу системи $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$ (Рис. 10) побудована за даними досліджень вищепредставлених дев'яти перерізів ($Tl_2Se-CdSe$, Tl_4SnSe_4-CdSe , Tl_2SnSe_3-CdSe [9], $Tl_2CdSe_3'-SnSe_2$, $Tl_{38}CdSe_{20}'-CdSn_{19}Se_{39}'$, $Tl_4SnSe_4-Tl_2CdSnSe_4$, $Tl_2Sn_2Se_5-CdSe$, $Tl_2Sn_2Se_5-Tl_2CdSnSe_4$ та $Tl_2Se-Tl_2CdSnSe_4$), а також за літературними даними [12,17,19] по обмежуючих діаграмах досліджуваної квазіпотрійної системи.

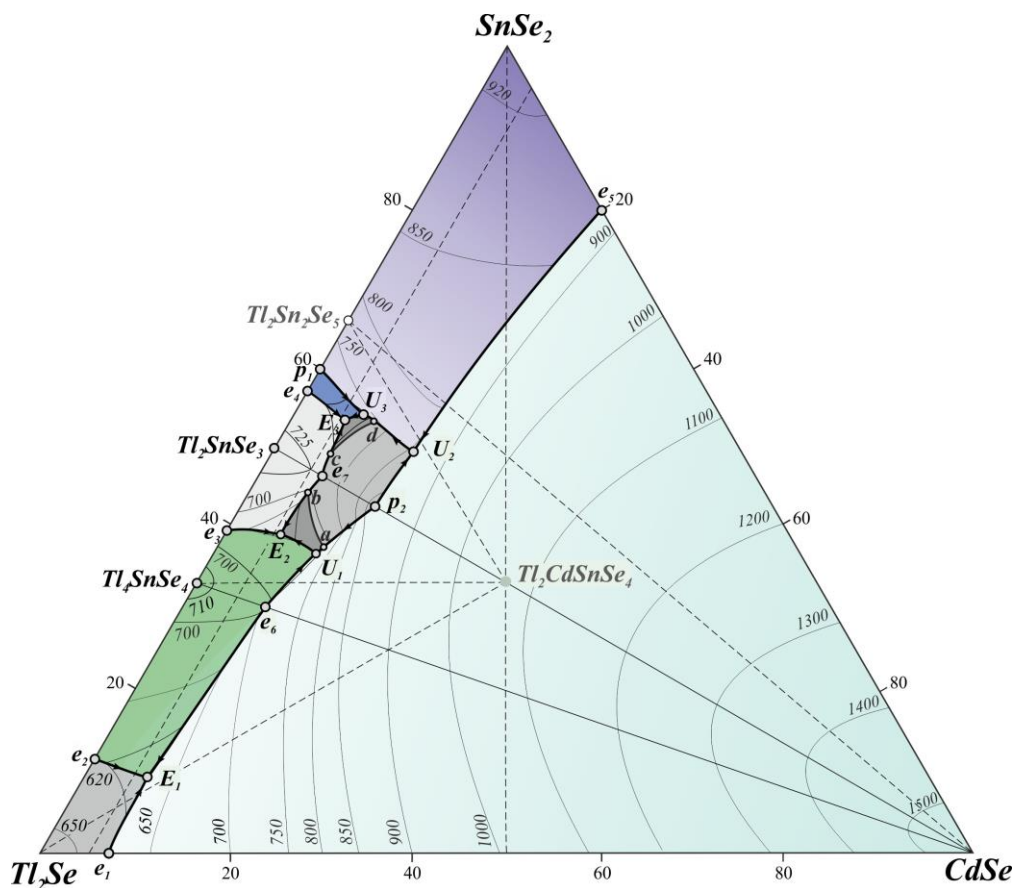


Рис. 10. Поверхня ліквідусу системи $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$.

Проекція поверхні ліквідусу складається із восьми полів первинної кристалізації фаз: α -, β -, γ -, δ -, ϵ -, η -, σ' -, σ -твердих розчинів на основі Tl_2Se , $CdSe$, $SnSe_2$, Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3

та НТ і ВТ модифікацій $Tl_2CdSnSe_4$. В квазіпотрійній системі ці поля розділені 21 моноваріантними кривими та 19 нонваріантними точками (Табл. 1). У Табл. 1

не представлені нонваріантні процеси, фазы $Tl_2CdSnSe_4$ які на рис. 10-13 зображені пов'язані з фазовим перетворенням тетравної ізотермами $a-b, c-d$ при 687 К.

Таблиця 1. Нонваріантні процеси в квазіпотрійній системі $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$

| № п.п. | Нонваріантна точка | Нонваріантний процес | Т, К |
|--------|--------------------|--|------|
| 1 | p_1 | $Lp_1 + \gamma \leftrightarrow \eta$ | 732 |
| 2 | p_2 | $Lp_2 + \beta \leftrightarrow \sigma'$ | 860 |
| 3 | e_1 | $Le_1 \leftrightarrow \alpha + \beta$ | 622 |
| 4 | e_2 | $Le_2 \leftrightarrow \alpha + \delta$ | 633 |
| 5 | e_3 | $Le_3 \leftrightarrow \delta + \varepsilon$ | 693 |
| 6 | e_4 | $Le_4 \leftrightarrow \varepsilon + \eta$ | 694 |
| 7 | e_5 | $Le_5 \leftrightarrow \gamma + \beta$ | 891 |
| 8 | e_6 | $Le_6 \leftrightarrow \delta + \beta$ | 703 |
| 9 | e_7 | $Le_7 \leftrightarrow \varepsilon + \sigma'$ | 720 |
| 10 | U_1 | $LU_1 + \beta \leftrightarrow \delta + \sigma$ | 680 |
| 11 | U_2 | $LU_2 + \beta \leftrightarrow \sigma' + \gamma$ | 775 |
| 12 | U_3 | $LU_3 + \gamma \leftrightarrow \eta + \sigma'$ | 696 |
| 13 | E_1 | $LE_1 \leftrightarrow \alpha + \beta + \delta$ | 592 |
| 14 | E_2 | $LE_2 \leftrightarrow \delta + \varepsilon + \sigma$ | 665 |
| 15 | E_3 | $LE_3 \leftrightarrow \varepsilon + \gamma + \beta$ | 643 |

Система $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$ триангулюється квазібінарними перерізами Tl_4SnSe_4-CdSe та Tl_2SnSe_3-CdSe на три підсистеми: $Tl_2Se-CdSe-Tl_4SnSe_4$, $Tl_4SnSe_4-CdSe-Tl_2SnSe_3$ та $Tl_2SnSe_3-CdSe-SnSe_2$, через що можна розглянути взаємодію у кожній із них окремо.

Просторова діаграма стану підсистеми $Tl_2Se-CdSe-Tl_4SnSe_4$

В підсистемі $Tl_2Se-CdSe-Tl_4SnSe_4$ ліквідус описаний полями (Рис. 11), що відповідають первинній кристалізації твердих

розчинів на основі сполук: Tl_2Se ($Tl_2Se-e_1-E_1-e_2-Tl_2Se$), $CdSe$ ($CdSe-e_1-E_1-e_6-CdSe$) та Tl_4SnSe_4 ($Tl_4SnSe_4-e_2-E_1-e_6-Tl_4SnSe_4$).

Однофазні об'єми у цій просторовій діаграмі, що відповідають граничним α -, β - та δ -твердим розчинам, виділені темним сірим кольором.

Нижче первинної проходить вторинна кристалізація сплавів, що починається з бінарних евтектик e_1, e_2, e_6 обмежуючих систем і завершується потрійним евтектичним нонваріантним процесом при 592 К ($L \leftrightarrow \alpha + \beta + \delta$).

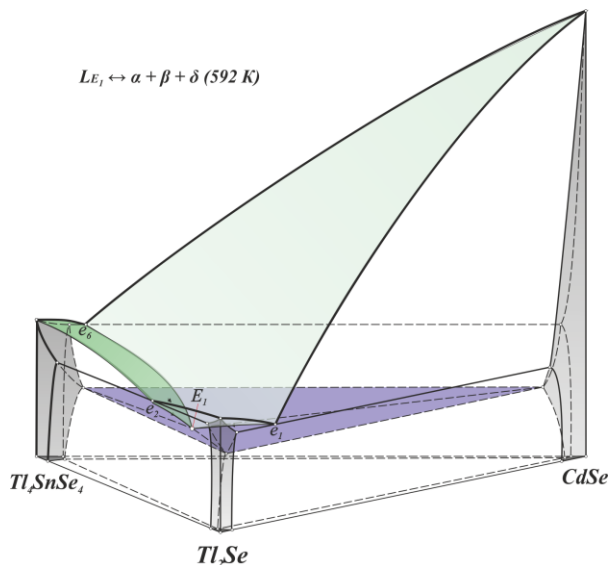


Рис. 11. Просторова діаграма стану підсистеми $Tl_2Se-CdSe-Tl_4SnSe_4$.

Просторова діаграма стану підсистеми $Tl_4SnSe_4-CdSe-Tl_2SnSe_3$

В підсистемі $Tl_4SnSe_4-CdSe-Tl_2SnSe_3$ (Рис. 12) є п'ять полів первинної кристалізації – тверді розчини на основі

сполук: Tl_4SnSe_4 ($Tl_4SnSe_4-e_3-E_2-e_6-Tl_4SnSe_4$), $CdSe$ ($CdSe-e_6-U_1-p_2-CdSe$), Tl_2SnSe_3 ($Tl_2SnSe_3-e_3-E_2-e_7-Tl_2SnSe_3$) та $Tl_2CdSnSe_4$, що розділене ізотермою $a-b$, яка відповідає фазовому переходу цієї сполуки ($p_2-a-b-e_7-p_2, a-U_1-E_2-b-a$).

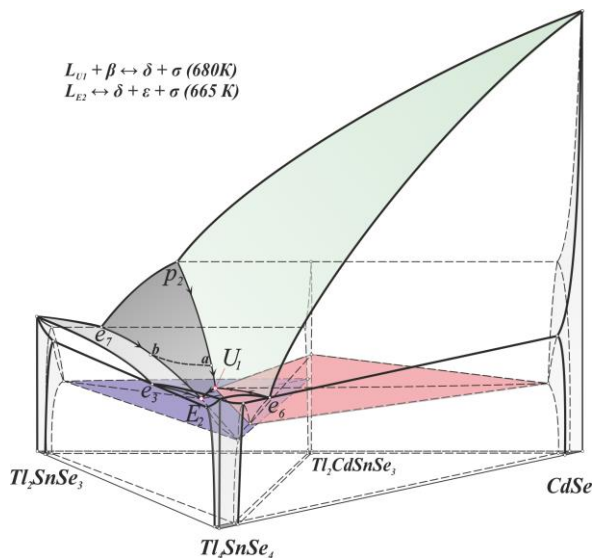


Рис. 12. Просторова діаграма стану підсистеми $Tl_4SnSe_4-CdSe-Tl_2SnSe_3$.

Об'єми, що відповідають граничним δ , β -, ϵ - та σ -твердим розчинам, на діаграмі є світло сірого кольору.

Моноваріантні криві, що є початком вторинної кристалізації сплавів, виходять з перитектичної точки p_2 , та трьох евтектичних e_1, e_2, e_6 та закінчують кристалізуватися (p_2

та e_6) в потрійній перитектичній точці U_1 , де проходить нонваріантний процес $L+\beta \leftrightarrow \delta+\sigma$, а далі в евтектичній E_2 , куди сходяться потрійний U_1 і бінарні e_3 та e_7 , за реакцією: $L \leftrightarrow \delta+\epsilon+\sigma$.

Просторова діаграма стану підсистеми Tl_2SnSe_3 – $CdSe$ – $SnSe_2$

Ліквідус підсистеми Tl_2SnSe_3 – $CdSe$ – $SnSe_2$ (Рис. 13) описується п'ятьма полями, що відповідають первинній кристалізації твердих розчинів на основі сполук: Tl_2SnSe_3 (Tl_2SnSe_3 – e_4 – U_3 – e_5 – Tl_2SnSe_3), $Tl_2Sn_2Se_5$ (p_1 – e_4 – E_3 – U_3 – p_1), $SnSe_2$ ($SnSe_2$ – e_5 – U_2 – U_3 – p_1 – $SnSe_2$), $CdSe$ ($CdSe$ – e_5 – U_2 – p_2 – $CdSe$) та $Tl_2CdSnSe_4$ (два поля, що розділяються ізотермою c – d : p_2 – U_2 – d – c – e_7 – p_2 , c – d – U_3 – E_3 – c).

Об'єми граничних δ -, β - γ - та σ -твердих розчинів виділені сірим кольором.

Нижче первинної проходить вторинна кристалізація двох перитектик p_1 і p_2 та трьох

евтектик e_5 , e_4 та e_7 , а також поля спільної вторинної кристалізації частини рідини від перитектичних нонваріантних процесів U_2 та U_3 .

Отже, для цієї підсистеми є характерні два перитектичні U_2 ($L+\beta\leftrightarrow\sigma'+\gamma$) та U_3 ($L+\gamma\leftrightarrow\eta+\sigma'$) та евтектичний E_3 ($L\leftrightarrow\varepsilon+\eta+\sigma$) нонваріантні процеси, що представлені в просторі діаграми кольоровими площинами. Через твердофазний розпад сполуки $Tl_2Sn_2Se_5$ ($\eta\leftrightarrow\varepsilon+\gamma$) при 623 К існує ще площина, нижче якої у рівновазі перебувають ε -, σ - та γ -тверді розчини.

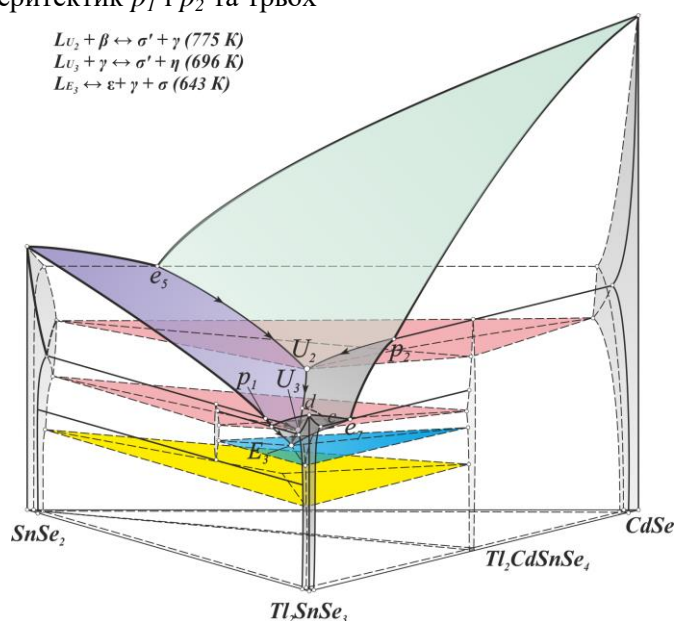


Рис. 13. Просторова діаграма стану підсистеми Tl_2SnSe_3 – $CdSe$ – $SnSe_2$.

Висновки

Досліджено фазові рівноваги в системі Tl_2Se – $CdSe$ – $SnSe_2$ методами РФА, ДТА та МСА. Побудовано поверхню ліквідусу за результатами дослідження дев'яти політермічних перерізів, два з яких Tl_4SnSe_4 – $CdSe$ та Tl_2SnSe_3 – $CdSe$ є квазібінарними і триангулюють досліджувану систему на три незалежні підсистеми Tl_2Se – $CdSe$ – Tl_4SnSe_4 , Tl_4SnSe_4 – $CdSe$ – Tl_2SnSe_3 та Tl_2SnSe_3 – $CdSe$ – $SnSe_2$. Для кожної з цих підсистем представлена просторова діаграма.

Список використаних джерел

1. Römermann F., Feutelais Y., Fries S. G., Blachnik R.. Phase diagram experimental investigation and

thermodynamic assessment of the thallium–selenium system. *Intermetallics*. 2000, 8(1), 53–65. Doi: 10.1016/S0966-9795(99)00068-0.

2. Vassiliev V.P., Minaev V.S., Batyunya L.P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glassformation of thallium chalcogenides. *Chalcogenide Lett.* 2013, 10(11), 485–507.

3. Махній В.П., Павлюк М.Ф., Семенишин Ю.І. Структурні та люмінесцентні властивості шарів α - $CdSe$. *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика*. 1998, 29, 98–104.

4. Photovoltaics Report. Fraunhofer institute for solar energy systems ISE. Freiburg, 22 June 2012. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://web.archive.org/web/20121105154721/http://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/aktuelles/photovoltaics-report.pdf>.

5. Busch G., Fröhlich C., Hulliger F., Steimeier E. Struktur, elektrische und thermoelektrische

- Eigenschaften von SnSe_2 . *Helv. Phys. Acta.* 1961, 34(40), 359–368.
6. Малаховська Т.О., Глух О.С., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. Термоелектричні властивості монокристалів сполук $\text{Tl}_4\text{SnS}_4(\text{Se}_4)$ та $\text{Tl}_2\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$. *Укр. хім. журн.* 2009, 75(5), 25–27.
7. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Беца В.В., Цигика В.В. Термоелектричні властивості евтектичних сплавів систем $\text{TlBiSe}_2\text{–SnSe}_2$ (Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4) і $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{–Tl}_9\text{BiSe}_6$. *Укр. хім. журн.* 2011, 77(9), 23–26.
8. Selezen A.O., Piskach L.V., Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D. The $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{–CdSe}$ System and the Crystal Structure of the $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ Compound. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2019, 40, 797–801. Doi: 10.1007/s11669-019-00770-8.
9. Tuan V.Vu, Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Selezen A.O., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Denysyuk M., Tkach V.A., Phamh Kh.D., Khyzhun O.Y. Crystal growth, electronic and optical properties of $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$, a recently discovered prospective semiconductor for application in thin film solar cells and optoelectronics. *Optical Materials.* 2021, 111, 110656. Doi: 10.1016/j.optmat.2020.110656.
10. Selezen A.O., Olekseyuk I.D., Myronchuk G.L., Smitiukh O.V., Piskach L.V. Synthesis and structure of the new semiconductor compounds $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ ($\text{B}^{\text{II}}\text{–Cd, Hg; D}^{\text{IV}}\text{–Si, Ge; X–Se, Te}$) and isothermal sections of the $\text{Tl}_2\text{Se–CdSe–Ge(Sn)Se}_2$ systems at 570 K. *Journal of Solid State Chemistry.* 2020, 289, 121422. Doi: 10.1016/j.jssc.2020.121422.
11. Guseinov F.H., Babanly M.B., Kuliev A.A. Phase equilibria and intermolecular interaction in the TlSe (Tl_2Se)– CdSe systems. *Inorg. Chem.* 1981, 26(1), 215–217.
12. Mucha I., Wiglusz K. Phase studies on the quasi-binary thallium(I) selenide–cadmium selenide system. *Thermochimica Acta.* 2011, 526(1), 107–110. Doi: 10.1016/j.tca.2011.09.002.
13. Gotuk A.A. Issledovanie fazovikh ravnovesii i termodinamicheskikh svoistv sistem, obrazovannikh khalkogenidami talliya i olova (svintsya): *Avtoref. dis. kand. khim. nauk:* 02.00.01, Baku, 1978.
14. Houenou P., Eholie R. Etude du systeme $\text{SnSe}_2\text{–Tl}_2\text{Se}$. *C. R. Acad. Sc. Paris.* 1976, 283(16), 731–733.
16. Mucha I., Wiglusz K., Sztuba Z., Gawel W. Solid-liquid equilibria in the quasi-binary thallium(I) selenide-tin(IV) selenide system. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* 2009, 33, 545–549. Doi: 10.1016/j.calphad.2009.02.002.
15. Староста В.І. Взаємодія в системах $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})\text{–Si}(\text{Ge, Sn})\text{S}_2(\text{Se}_2)$ та одержання монокристалів складних халькогенідів: *Автореф. дис. ... канд. хім. наук:* 02.00.01, Ужгород, 1984.
16. Піскач Л.В., Парасюк О.В., Олексеюк І.Д., Галаган В.Я. Система $\text{CdSe–Ga}_2\text{Se}_3\text{–SnSe}_2$. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2002, 3(1), 25–32.
17. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 1996, 29, 301–303. Doi: 10.1107/S0021889895014920.

Стаття надійшла до редакції: 31.10.2023.

INTERACTION IN THE QUASI-TERNARY $\text{Tl}_2\text{Se–CdSe–SnSe}_2$ SYSTEM

Selezen A.O., Piskach L.V.

Lesya Ukrainka Volyn National University, 43025, Lutsk, Voli Ave 13

e-mail: selezen.andrij@vnu.edu.ua

The nature of physicochemical interaction in the $\text{Tl}_2\text{Se–CdSe–SnSe}_2$ system was investigated by X-ray diffraction, DTA and microstructure methods. The system at 570 K contains α -, β -, γ -, δ -, ε -, η -, σ -solid solution ranges of Tl_2Se , CdSe , SnSe_2 , Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 , $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ and a low-temperature modification of the quaternary compound $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ that crystallizes in the tetragonal $SG\ I-42m$. The liquidus surface projection of this system includes the fields of the primary crystallization of all solid solutions, and η' -solid solution ranges of HT-modification of $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$. These fields are separated by 21 monovariant curves and 19 nonvariant points. Six nonvariant processes occur in this system: three peritectic $LU_1+\beta\leftrightarrow\delta+\sigma$, $LU_2+\beta\leftrightarrow\sigma'+\gamma$, $LU_3+\gamma\leftrightarrow\sigma'+\eta$ and three eutectic $LE_1\leftrightarrow\alpha+\beta+\delta$, $LE_2\leftrightarrow\delta+\varepsilon+\sigma$, $LE_3\leftrightarrow\varepsilon+\eta+\sigma$ and the processes associated with the phase transition of the quaternary phase $\sigma\leftrightarrow\sigma'$. Two quasi-binary sections $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{–CdSe}$ and $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{–CdSe}$ triangulate the quasi-ternary $\text{Tl}_2\text{Se–CdSe–SnSe}_2$ system into three subsystems, $\text{Tl}_2\text{Se–}$

CdSe–Tl₄SnSe₄, Tl₄SnSe₄–CdSe–Tl₂SnSe₃, and Tl₂SnSe₃–CdSe–SnSe₂, for which spatial state diagrams were plotted. The eutectic process E₁ takes place in the first subsystem at 592 K; the second subsystem features peritectic process U₁ at 680 K and eutectic process E₂ at 665 K. Two peritectic processes U₂ at 775 K and U₃ at 696 K and the eutectic process E₃ at 643 K take place in the third subsystem; the plane at 623 K is associated with the solid-phase decomposition of the Tl₂Sn₂Se₅ compound by reaction $\eta \leftrightarrow \varepsilon + \gamma$.

Keywords: phase equilibria; polythermal sections; liquidus surface; spatial state diagrams.

References

1. Römermann F., Feutelais Y., Fries S. G., Blachnik R. Phase diagram experimental investigation and thermodynamic assessment of the thallium–selenium system. *Intermetallics*. 2000, 8(1), 53–65. Doi: 10.1016/S0966-9795(99)00068-0.
2. Vassiliev V.P., Minaev V.S., Batyunya L.P. Thermodynamic properties, phase diagrams and glassformation of thallium chalcogenides. *Chalcogenide Lett.* 2013, 10(11), 485–507.
3. Makhnii V.P., Pavliuk M.F., Semenyshyn Yu.I. Strukturni ta liuminescentni vlastyvoli shariv α -CdSe. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu. Fizyka*. 1998, 29, 98–104 (in Ukr.).
4. Photovoltaics Report. Fraunhofer institute for solar energy systems ISE. Freiburg, 22 June 2012. [Elektronnyi resurs]. Rezhym dostupu: <https://web.archive.org/web/20121105154721/http://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/aktuelles/photovoltaics-report.pdf>.
5. Busch G., Frohlich C., Hulliger F., Steimeier E. Struktur, elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von SnSe₂. *Helv. Phys. Acta*. 1961, 34(40), 359–368.
6. Malakhovska T.O., Hlukh O.S., Sabov M.Iu., Barchii I.Ie., Peresh Ye.Iu. Termoelektrychni vlastyvoli monokystaliv spoluk Tl₄SnS₄(Se₄) ta Tl₂SnS₃(Se₃). *Ukr. khim. zhurn.* 2009, 75(5), 25–27 (in Ukr.).
7. Kozma A.A., Peresh Ye.Iu., Barchii I.Ie., Sabov M.Iu., Betsa V.V., Tsyhyka V.V. Termoelektrychni vlastyvoli evtekychnykh splaviv system TlBiSe₂–SnSe₂ (Tl₂SnSe₃, Tl₄SnSe₄) i Tl₄SnSe₄–Tl₉BiSe₆. *Ukr. khim. zhurn.* 2011, 77(9), 23–26 (in Ukr.).
8. Selezen A.O., Piskach L.V., Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D. The Tl₂SnSe₃–CdSe System and the Crystal Structure of the Tl₂CdSnSe₄ Compound. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2019, 40, 797–801. Doi: 10.1007/s11669-019-00770-8.
9. Tuan V.Vu, Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Selezen A.O., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Denysyuk M., Tkach V.A., Phamh Kh.D., Khyzhun O.Y. Crystal growth, electronic and optical properties of Tl₂CdSnSe₄, a recently discovered prospective semiconductor for application in thin film solar cells and optoelectronics. *Optical Materials*. 2021, 111, 110656. Doi: 10.1016/j.optmat.2020.110656.
10. Selezen A.O., Olekseyuk I.D., Myronchuk G.L., Smitiukh O.V., Piskach L.V. Synthesis and structure of the new semiconductor compounds Tl₂B^{II}D^{IV}X₄ (B^{II}–Cd, Hg; D^{IV}–Si, Ge; X–Se, Te) and isothermal sections of the Tl₂Se–CdSe–Ge(Sn)Se₂ systems at 570 K. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020, 289, 121422. Doi: 10.1016/j.jssc.2020.121422.
11. Guseinov F.H., Babanly M.B., Kuliev A.A. Phase equilibria and intermolecular interaction in the TlSe (Tl₂Se)–CdSe systems. *Inorg. Chem.* 1981, 26(1), 215–217.
12. Mucha I., Wiglusz K. Phase studies on the quasi-binary thallium(I) selenide–cadmium selenide system. *Thermochimica Acta*. 2011, 526(1), 107–110. Doi: 10.1016/j.tca.2011.09.002.
13. Gotuk A.A. Issledovanie fazovykh ravnovesii i termodinamicheskikh svoystv sistem, obrazovannykh khalkogenidami talliya i olova (svintsya): *Avtoref. dis. kand. khim. nauk*: 02.00.01, Baku, 1978.
14. Houenou P., Eholie R. Etude du systeme SnSe₂–Tl₂Se. *C. R. Acad. Sc. Paris*. 1976, 283(16), 731–733.
16. Mucha I, Wiglusz K, Sztuba Z, Gawel W. Solid-liquid equilibria in the quasi-binary thallium(I) selenide–tin(IV) selenide system. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2009, 33, 545–549. Doi: 10.1016/j.calphad.2009.02.002.
15. Starosta V.I. Vzaiemodiia v systemakh Tl₂S(Se)–Si(Ge,Sn)S₂(Se₂) ta oderzhannia monokystaliv skladnykh khalkohenidiv: *Avtoref. dys. ... kand. khim. nauk*: 02.00.01, Uzhhorod, 1984 (in Ukr.).
16. Piskach L.V., Parasiuk O.V., Olekseyuk I.D., Halahan V.Ia. Systema CdSe–Ga₂Se₃–SnSe₂. *Fizyka i khimiia tverdoho tila*. 2002, 3(1), 25–32 (in Ukr.).
17. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 1996, 29, 301–303. Doi: 10.1107/S0021889895014920.