

## ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ $Tl_2Se-Zn(Cd)Se$

*Селезень А.О., Піскач Л.В.*

Волинський національний університет ім. Л. Українки, Луцьк, Україна  
[piskach.lyudmyla@vnu.edu.ua](mailto:piskach.lyudmyla@vnu.edu.ua), [selezen.andrij@vnu.edu.ua](mailto:selezen.andrij@vnu.edu.ua)

Сполуки Талію представляють інтерес як перспективні термоелектричні матеріали. В більшості сполук Талій проявляє ступінь окиснення +1 і є дуже подібним за хімічною та кристалохімічною поведінкою до деяких лужних металів; його іонний радіус є близьким до іонного радіуса Калію, але електронегативність значно вища. Через що аналогічні талієві сполуки можуть мати меншу ширину забороненої зони та відповідно меншу електропровідність. Крім цього, Талій – важкий елемент, тому додавання його в напівпровідник має призвести до зменшення теплопровідності.

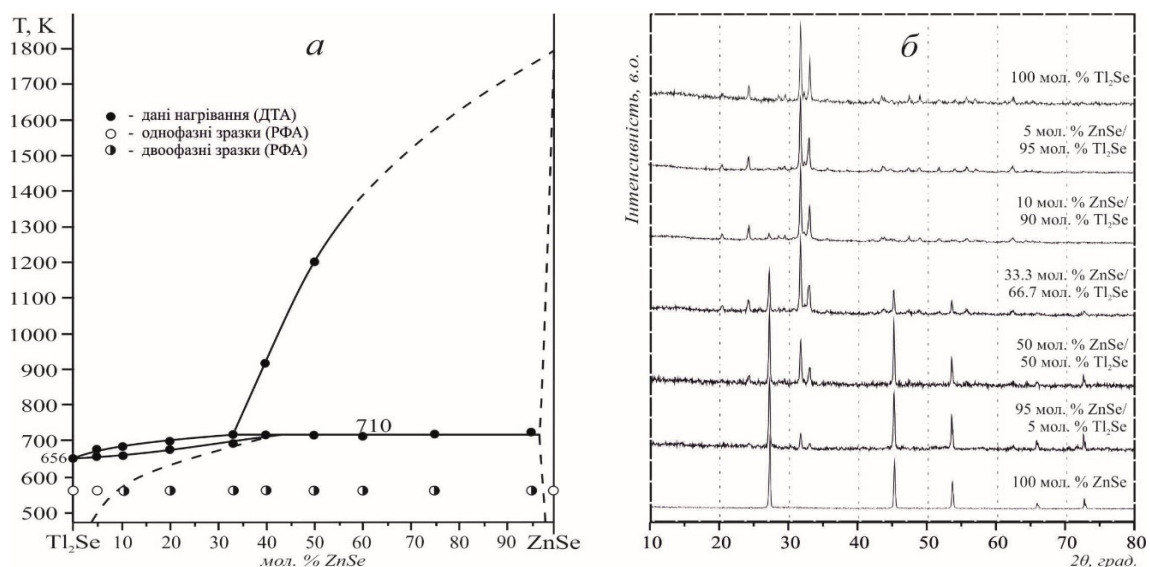
При вивченні взаємодії в системах  $Tl_2Se-B^{II}Se-D^{IV}Se_2$  ( $B^{II}=Zn, Cd$ ;  $D^{IV}=Si, Ge, Sn$ ), вихідні сполуки яких є напівпровідниковими матеріалами встановлено, що у літературних джерелах відсутня інформація щодо взаємодії по обмежуючому перерізу  $Tl_2Se-ZnSe$ . Також виявлено декілька варіантів побудованих діаграм стану системи  $Tl_2Se-CdSe$  [1, 2], що відрізняються між собою характером фазових рівноваг та методами дослідження. Відповідно до результатів роботи у [1], система  $Tl_2Se-CdSe$  належить до евтектичного типу з координатами евтектичної точки 10 мол. %, 626 К, а у роботі [2] вказується на існування тернарної сполуки при 27.3 мол. %  $CdSe$ , що відповідає складу  $Tl_{16}Cd_3Se_{11}$  та конгруентно утворюється при 581 К.

З огляду на це було поставлено завдання щодо дослідження фізико-хімічної взаємодії по перерізах  $Tl_2Se-ZnSe$  та  $Tl_2Se-CdSe$ . З цією метою в обох квазіподвійних системах синтезували сплави у всьому концентраційному інтервалі. Синтез зразків здійснювали сплавленням стехіометричних кількостей простих речовин у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Використовували елементарні компоненти наступного ступеня чистоти: талій марки ТІ– 000, кадмій КД0000, цинк в гранулах ЧДА, селен ос.ч. 17-4. Технологічні умови синтезу наступні: повільний нагрів до температури 1170 К і витримка при цій температурі протягом 10 год; повільне охолодження до 570 К, відпал протягом 300 год. Подальше охолодження здійснювали в режимі виключеної печі. Одержані сплави досліджували методами диференційно-термічного (ДТА), рентгенофазового (РФА) та мікроструктурного (МСА) аналізів.

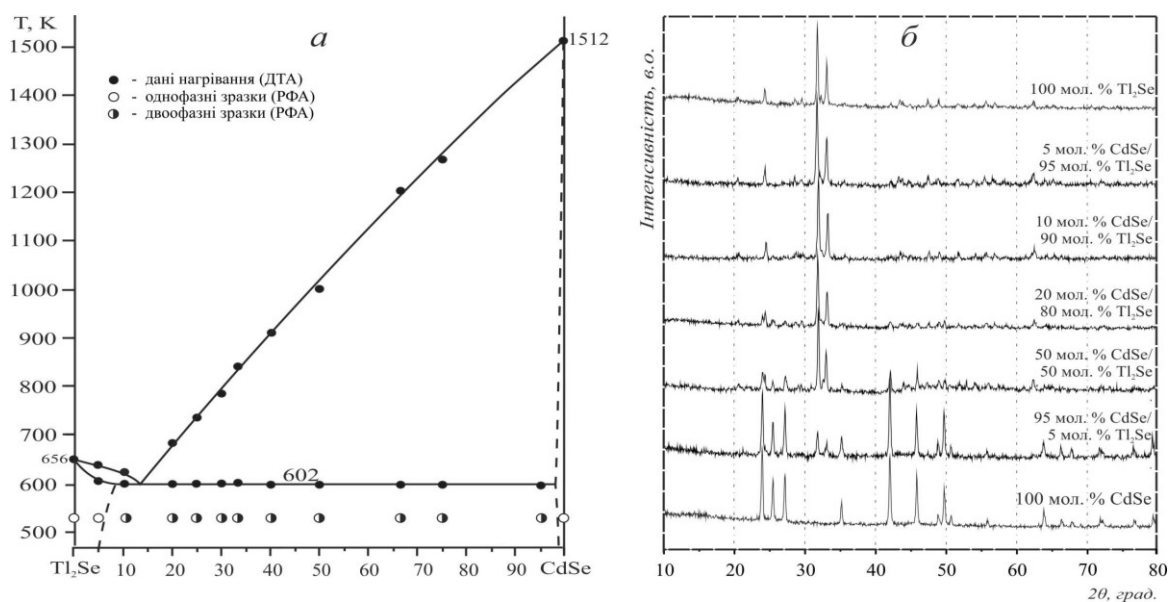
Підтверджено утворення бінарних ( $Tl_2Se, ZnSe, CdSe$ ) сполук та ідентифіковано їх при 570 К в ПГ  $P4/ncc, F-43m$  та  $P6_3mc$  відповідно, що узгоджуються з літературними даними [3, 4]. За результатами вищезгаданих методів нами побудовано діаграми стану систем  $Tl_2Se-Zn(Cd)Se$  (рис. 1, 2).

Встановлено, що система  $Tl_2Se-ZnSe$  перитектичного типу ( $L_p + \beta \Leftrightarrow \alpha$ ) та належить до IV типу за класифікацією Розебома (рис. 1 а) з координатами перитектичної точки 33 мол. %  $ZnSe$  при 710 К. Після 50 мол. %  $ZnSe$  відсутні ефекти ДТА в області ліквідусу через обмежені можливості апаратного забезпечення. Тому в даній області ліквідус проводили екстраполяцією лінії до літературно відомої точки плавлення  $ZnSe$  при 1793 К [1]. Області твердих розчинів на основі вихідних сполук  $Tl_2Se$  ( $\alpha$ ) та  $ZnSe$  ( $\beta$ ) складають 8 мол. %  $ZnSe$  та 2 мол. %  $Tl_2Se$  при 570 К. В підсолідусній області в рівновазі знаходяться тверді розчини ПГ  $P4/ncc$  та  $P6_3mc$  (рис. 1 б).

Система  $Tl_2Se-CdSe$  належить до V типу діаграм стану за Розебомом (рис. 2 а) і характеризується проходженням евтектичного нонваріантного процесу  $L_e \Leftrightarrow \alpha + \beta$ . Криві первинних кристалізацій вихідних компонентів перетинаються в евтектичній точці з координатами 13 мол. %  $CdSe$  при 602 К. У системі утворюються граничні тверді розчини:  $\alpha$  – на основі сполуки  $Tl_2Se$  (ПГ  $P4/ncc$ ),  $\beta$  – на основі сполуки  $CdSe$  (ПГ  $P6_3mc$ ), що підтверджують результати РФА (рис. 2 б). Сплав складу 5 мол. %  $CdSe$  є однофазним, тоді як



**Рис. 1** Діаграма стану (а) та дифрактограми зразків (б) системи  $Tl_2Se-ZnSe$  сплав складу 95 мол. %  $CdSe$  уже двофазним, хоча відбувається незначне зміщення дифракційних відбить в обох випадках



**Рис. 2** Діаграма стану (а) та дифрактограми зразків (б) системи  $Tl_2Se-CdSe$

Протяжності граничних твердих розчинів при температурі гомогенізуючого відпалу (570 К) не перевищують 7 та ~3 мол. % відповідно. Існування сполуки складу  $Tl_{16}Cd_3Se_{11}$  [5] не підтверджено.

1. Guseinov F. Kh., Babanly M. B., Kuliev A. A. Phase equilibria and intermolecular interactions in  $TlSe(Tl_2Se)-CdSe$  systems // *Zhurn. Neorgan. khimii*. 1981. 26(1). P. 215–217.
2. Mucha I., Wiglusz K. Phase studies on the quasi-binary thallium(I) selenide–cadmium selenide system // *Thermochimica Acta*. 2011. 526(1). P. 107–110.
3. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе // М.: Наука, 1975. 219 с.
4. Стасова М. М., Вайнштейн Б. К. Электронографическое определение структуры  $Tl_2Se$  // *Кристаллография*. 1950. 3(2). С. 141–147.