

Т.О. Малаховська, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $Tl_2Se-SnSe$, ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ СПОЛУКИ Tl_4SnSe_3

Методами диференційного термічного (ДТА) та рентгенівського (РФА) аналізів уточнено діаграму стану системи $Tl_2Se-SnSe$. Встановлено, що в даній системі утворюються дві тернарні сполуки: Tl_4SnSe_3 , що плавиться конгруентно при 706 К, і $Tl_2Sn_2Se_3$, яка утворюється за перитектичною реакцією $L + нтм-SnSe \leftrightarrow \leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_3$ при 683 К і твердофазно розкладається ($Tl_2Sn_2Se_3 \leftrightarrow Tl_4SnSe_3 + нтм-SnSe$) при 640 К. Одержано монокристали сполуки Tl_4SnSe_3 і досліджено деякі їх фізико-хімічні та електрофізичні властивості. Встановлено, що вони характеризуються високими показниками коефіцієнта термо-ЕРС.

Термоелектричні властивості тернарних фаз, що утворюються в системі $Tl-Sn-Te$, описані в роботі [1]. У літературі існують суперечливі дані стосовно утворення аналогічних селенвмісних сполук. За результатами [2] система $Tl_2Se-SnSe$ характеризується утворенням твердого розчину на основі Tl_2Se з граничним складом $\sim 10\%$ мол. $SnSe$, що перитектично розкладається при 673 К, а фази типу $Tl_4SnC^{VI}_3$ ($C^{VI} - S, Te$) та складу $Tl_2Sn_2S_3$, які реалізуються у системах $Tl_2S(Te)-SnS(Te)$, не утворюються [3, 4]. Водночас автори роботи [5] наводять дані щодо утворення сполуки Tl_4SnSe_3 , яка кристалізується у структурному типі Tl_5Te_3 просторової групи $I4/mcm$ та періодами елементарної кристалічної ґратки: $a=8.522$ і $c=12.722$ Å.

З огляду на сказане виникла необхідність уточнення фазових рівноваг у системі $Tl_2Se-SnSe$, крім цього, за нашими попередніми даними по синтезу сполуки Tl_4SnSe_3 (результати ДТА), вона плавиться конгруентно при температурі 706 К.

Для дослідження фазових рівноваг у системі $Tl_2Se-SnSe$ синтезували сплави через 10% мол. у всьому концентраційному інтервалі, а також складу, що відповідав тернарній сполуці Tl_4SnSe_3 . Синтез здійснювали з елементарних компонентів прямим однотемпературним методом у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах. Режим синтезу підбирали на основі $T-x$ діаграм стану компонентів, які приймали участь у хімічній взаємодії. Нагрів проводили зі швидкістю $40-60$ К/год. При максимальній температурі синтезу 780 К (витримка протягом 72 год) всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися в розплавленому стані, що обумовлювало завершення хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз. Охолодження здійснювали зі швидкістю $20-30$ К/год. Для при-

ведення сплавів у рівноважний стан при температурі 573 К протягом 336 год проводили гомогенізуючий відпал. За результатами диференційного термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів синтезованих сплавів побудовано діаграму стану систем $Tl_2Se-SnSe$ (рис. 1).

Як і передбачалося, у системі $Tl_2Se-SnSe$ утворюється тернарна сполука Tl_4SnSe_3 з конгруентним характером плавлення при 706 К. На дифрактограмах зразків часткової системи $Tl_2Se-Tl_4SnSe_3$ спостерігається одна система рефлексів, що

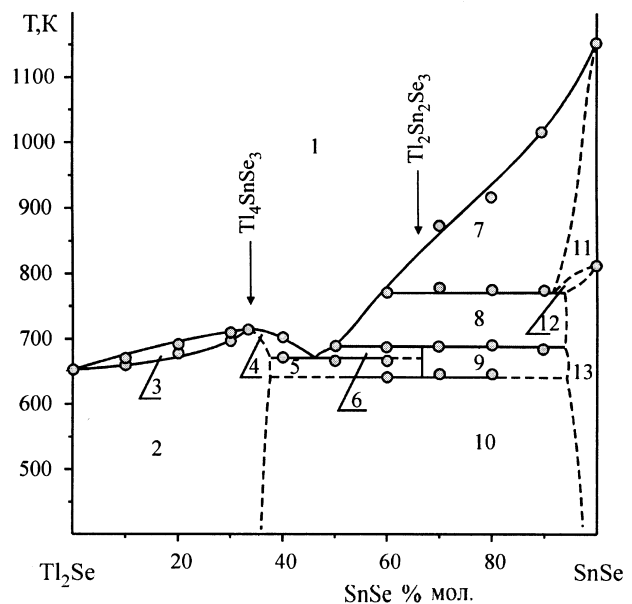


Рис. 1. Діаграма стану системи $Tl_2Se-SnSe$: 1 — L; 2 — α -твердий розчин; 3 — $L + \alpha$; 4 — $L + \alpha$; 5 — $\alpha + Tl_2Sn_2Se_3$; 6 — $L + Tl_2Sn_2Se_3$; 7 — $L + нтм-SnSe$; 8 — $L + нтм-SnSe$; 9 — $Tl_2Sn_2Se_3 + нтм-SnSe$; 10 — $Tl_4SnSe_3 + нтм-SnSe$; 11 — $втм-SnSe$; 12 — $втм-SnSe + нтм-SnSe$; 13 — $нтм-SnSe$.

відповідає Tl_4SnSe_3 . Значення параметрів ґратки, розраховані на основі дифрактограм, змінюються згідно із законом Вегарда. На термограмах спостерігається один ендотермічний ефект. Таким чином, встановлено утворення α неперервного ряду твердих розчинів між Tl_2Se і Tl_4SnSe_3 , що зумовлено ізотипністю їх кристалічних структур [5].

Наявність трьох–чотирьох ендотермічних ефектів на термограмах зразків часткової системи Tl_4SnSe_3 — $SnSe$ вказувало на складний характер фізико-хімічної взаємодії. За результатами ДТА зроблено припущення про можливість існування фази складу $Tl_2Sn_2Se_3$, аналогічної до $Tl_2Sn_2S_3$ [6], яка існує у дуже вузькому температурному інтервалі — 43 К (утворюється за перитектичною реакцією $L + \text{нТМ-SnSe} \leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_3$ при 683 К і твердофазно розкладається: $Tl_2Sn_2Se_3 \leftrightarrow Tl_4SnSe_3 + \text{нТМ-SnSe}$ при 640 К (нТМ — низькотемпературна, вТМ — високотемпературна модифікації)).

Лквідус системи складається з чотирьох гілок первинних кристалізацій α -твердого розчину, вТМ- і нТМ-SnSe, а також сполуки $Tl_2Sn_2Se_3$, які перетинаються у нонваріантних точках з координатами: 47 % мол. SnSe, 663 К (евтектичний процес $L \leftrightarrow Tl_4SnSe_3 + Tl_2Sn_2Se_3$), 50 % мол. SnSe, 682 К (перитектичний процес $L + \text{нТМ-SnSe} \leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_3$), а також 59 % мол. SnSe, 764 К (метатектичний процес $\text{вТМ-SnSe} \leftrightarrow L + \text{нТМ-SnSe}$). РФА зразків, відпалених при 573 К, встановив, що граничні тверді розчини на основі α -фази та низькотемпературної модифікації вихідного SnSe не перевищують 37 і 10 % мол. відповідно.

Методом спрямованої кристалізації за Бріджменом одержували монокристали сполуки Tl_4SnSe_3 . Експериментальні дослідження впливу швидкості переміщення фронту кристалізації, градієнта температури в точці кристалізації, температури відпалу в зоні кристалізації та швидкості охолодження до кімнатної температури показали, що близькими до оптимальних є наступні технологічні умови вирощування монокристалів сполуки Tl_4SnSe_3 : швидкість переміщення фронту кристалізації 0.1—0.3 мм/год; градієнт температури в зоні кристалізації — 2—4 К/мм; відпал у зоні кристалізації при температурах 480 К протягом трьох діб, а охолодження до кімнатної температури із швидкістю не більше 30 град/год.

Таким чином, одержано монокристали довжиною 20—40 мм та діаметром 8 мм, що не містили тріщин, газових включень та інших неоднорідностей. Монокристали сполуки Tl_4SnSe_3 ста-

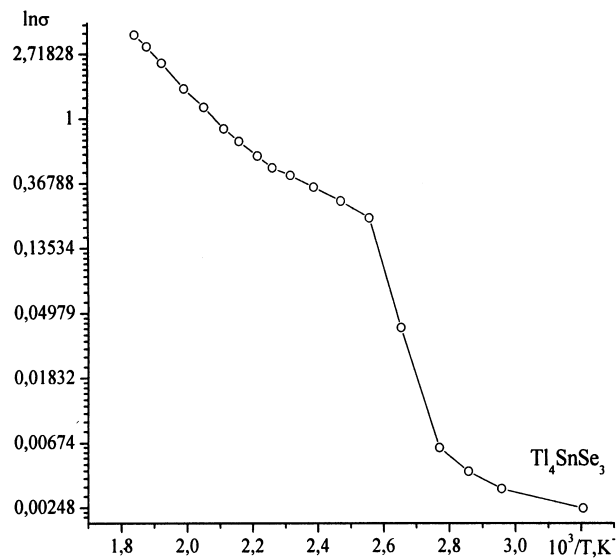


Рис. 2. Температурна залежність електропровідності монокристалів Tl_4SnSe_3 .

льного кольору, низькоомні ($\rho = 4 \cdot 10^2$ Ом·м), стійкі на повітрі, практично не взаємодіють з етиловим спиртом, бенzenом і толуеном, повільно розчиняються в концентрованій нітратній кислоті.

Характер зміни температурної залежності електропровідності (рис. 2) показує, що кристали Tl_4SnSe_3 відносяться до домішкових напівпровідників ($Ea_1 = 0.35$ і $Ea_2 = 0.53$ eV). Різке зростання електропровідності при температурі близько 370 К пов'язано, імовірно, з фазовим переходом II роду.

Густина монокристалічних взірців визначали методом гідростатичного зважування, як індиферентну рідину використовували толуен. Одержані експериментальні результати добре узгоджуються з рентгенівськими даними. Розрахунки ентальпії та ентропії плавлення проводили за величиною термічних ефектів на відповідних термограмах. Для сполуки Tl_4SnSe_3 $T_{пл} = 706$ К; $d_{експ} = 8.23$, $d_{рент} = 8.43$ г/см³; $\Delta H_{пл} = 95$ кДж/моль; $\Delta S_{пл} = 135$ кДж/моль.

На спеціально виготовлених монокристалічних зразках циліндричної форми ($d = 8$ мм, $l = 10$ —12 мм) методом Хармана [7] в температурному інтервалі 370—850 К досліджено термоелектричні властивості. За даних умов Tl_4SnSe_3 характеризується високими показниками коефіцієнта термо-ЕРС, максимальні значення якого складають 1350 мкВ/град при температурі 516 К. Додатні значення коефіцієнта термо-ЕРС вказують на p -тип провідності кристалів Tl_4SnSe_3 .

РЕЗЮМЕ. Методами дифференциального термического (ДТА) и рентгеновского (РФА) анализов уточнена диаграмма состояния системы $Tl_2Se-SnSe$. Установлено, что в данной системе образуются два тройных соединения: Tl_4SnSe_3 , которое плавится конгруэнтно при 706 К, а также $Tl_2Sn_2Se_3$, образующееся по перитектической реакции $L + \text{нтм-SnSe} \leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_3$ при 683 К и твердофазно разлагается ($Tl_2Sn_2Se_3 \leftrightarrow Tl_4SnSe_3 + \text{нтм-SnSe}$) при 640 К. Получены монокристаллы соединения Tl_4SnSe_3 и изучены некоторые их физико-химические и электрофизические свойства. Установлено, что они характеризуются высокими показателями коэффициента термо-ЭДС.

SUMMARY. The $Tl_2Se-SnSe$ phase diagram were reexamined by differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction (XRD). Two compounds were established in the system. Tl_4SnSe_3 melting congruently at 706 K. $Tl_2Sn_2Se_3$ formed by a peritectic reaction at 683 K and destructed in solid at 640 K. The Tl_4SnSe_3 single crystals were obtained by Bridgman technique. Some physical-

chemical and electrophysical properties of them were investigated. The high Seebeck coefficients of crystals were established.

1. *Dichi E., Sghair M., Kra G.* // *Alloys and Compounds.* -2008. -**458**. -P. 109—114.
2. *Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // *Неорган. материалы.* -1978. -**14**, № 3. -С. 587—589.
3. *Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // *Журн. неорган. материалы.* -1979. -**15**, № 8. -С. 1356—1361.
4. *Готук Али Аларик, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.* // *Там же.* -1979. -**15**, № 3. -С. 530—531.
5. *Bradtmoller S., Kremerr K., Boettcher P.* // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* -1994. -P. 1073—1080.
6. *Bucchia S., Jumas C., Philippot E., Maurin M.* // *Ibid.* -1982. -P. 199—206.
7. *Harman J.H., Cahn M.J., Logan A.M.* // *J. Appl. Phys.* -1959. -**30**, № 9. -P. 1351—1359.

Ужгородський національний університет

Надійшла 20.09.2008

УДК 544.353.2:544.145

В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник

О МЕХАНИЗМЕ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ И РАДИУСАХ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ИОНОВ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ В *n*-СПИРТАХ

На основе предложенной модификации двухслойной модели Абрахама и Лиси рассчитаны эффективные радиусы (r_i) и величины изменения энергии Гиббса сольватации ($\Delta_c G_i^0$) для бромид-, иодид-ионов и ионов H^+ в ряду *n*-спиртов от метанола до октанола при 5—55 °С. Показано, что данная модификация согласуется с механизмом сольватации ионов, который сводится к уменьшению свободной энергии системы за счет нейтрализации заряда иона и перераспределения заряда с окружающими молекулами растворителя.

Размеры атомов и ионов играют важную роль в химии. Ими определяются свойства химических элементов в соединениях. Радиус иона используется как одна из фундаментальных характеристик при описании электролитов в растворах. Несмотря на многочисленные исследования [1—3], в которых отмечалась неадекватность кристаллографических радиусов ионов, исследователи по-прежнему ими пользуются в силу традиции, а также из-за отсутствия надежных знаний.

В результате перевода электролита из кристаллического состояния в раствор размеры его ионов изменяются [1] и отличаются от кристаллогра-

фических на некоторую величину Δr . При этом как знак, так и величина Δr могут быть различными.

Вопрос о радиусах ионов особую актуальность приобретает при теоретических расчетах термодинамических характеристик (ТХ) сольватации отдельных ионов, при делении суммарных величин ТХ сольватации на ионные составляющие и т.п.

Попытки теоретических вычислений термодинамических характеристик сольватации ионов в неводных растворителях предпринимаются на протяжении почти 100 лет. Критический обзор методов теоретического расчета ТХ сольватации ио-

© В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник, 2009