УДК 536:546.55’23

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ CUTLSE-SE(TLSE)

[1]Бабанлы Н.Б., [2]Масимов Э.А., [1]Рагимова В.М., [1]Алиев И.И.

[1]Институт Катализа и Неорганической Химии НАН Азербайджана, Баку;
[2]Бакинский Государственный Университет, Баку, e-mail: babanly_mb@rambler.ru

Методами ДТА и РФА, а также измерением ЭДС концентрационных относительно медного электрода цепей с твердым электролитом $Cu_4RbCl_3I_2$ изучена система Cu-Tl-Se по разрезам CuTlSe-Se и CuTlSe-TlSe. Показано, что оба разреза квазибинарны. Первый характеризуется образованием тройного соединения $CuTlSe_2$ с инконгруэнтным плавлением при 575K и наличием широкой (~5-35 мол%CuTlSe) области расслаивания двух жидких фаз, а второй относится к эвтектическому типу.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, селениды меди-таллия, системы CuTlSe-Se и CuTlSe-TlSe, квазибинарный разрез

PHASE DIAGRAMES OF CUTLSE-SE(TLSE) SYSTEMS

[1]Babanly N.B., [2]Masimov E.A., [1]Rahimova V.M., [1]Aliev I.I.

[1]Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of NAS Azerbaijan, Baku;
[2]Baku State University, Baku, e-mail: babanly_mb@rambler.ru

The phase equilibria in the Cu-Tl-Se system have been investigated in CuTlSe-Se and CuTlSe-TlSe sections by the X-ray powder diffraction and differential thermal analyses, as well as the EMF measurements with the $Cu_4RbCl_3I_2$ solid electrolyte applied to equilibrated alloys. It is shown that both sections are quasi-binary. The first is characterized by the formation of the ternary compound $CuTlSe_2$ with incongruent melting at 575K, and wide (~5-35 mol%CuTlSe) immiscibility field. The CuTlSe-TlSe system relates to the eutectic type.

Keywords: phase diagram, thallium-copper selenides, CuTlSe-Se and CuTlSe-TlSe systems, quasi-binary section

Халькогениды меди-таллия являются хорошими базовыми соединениями для разработки новых термоэлектрических материалов [1, 4]. Разработка физико-химических основ направленного синтеза этих соединений, а также новых многокомпонентных фаз и материалов на их основе связана с фундаментальными исследованиями в области фазовых равновесий и термодинамических свойств соответствующих систем.

Ранее нами представлены результаты исследования твердофазных равновесий и термодинамических свойств промежуточных фаз в системах Cu-Tl-S [7], Cu-Tl-Se [5] и Cu-Tl-Te [8]. В работе [6] построена T-x-y фазовая диаграмма системы Cu-Tl-Se в области составов Cu-Cu_2Se-Tl_2Se-Tl. Показано, что разрезы CuTlSe-Cu и CuTlSe-Tl квазибинарны и относятся к монотектическому типу.

В данной работе изучены фазовые равновесия в тройной системе Cu-Tl-Se по разрезам CuTlSe-Se и CuTlSe-TlSe.

Исходные соединения этих систем изучены подробно. Моноселенид таллия плавится конгруэнтно при 615 К и кристаллизуется в тетрагональной структуре: Пр.гр.I4/mcm, a = 8,036, c = 7,014 Å, z = 8 [10]. Соединение CuTlSe также плавится конгруэнтно (693 К) и имеет тетрагональную структуру: Пр.гр. P4/nmm, a = 4,08; c = 8,16Å; z = 2 [3].

Согласно литературным данным [9] в системе медь с таллием образует селенид состав $CuTlSe_2$, кристаллизующийся в тетрагональной сингонии (Пр.гр I42d) с параметрами решетки a = 5,83; c = 11,62Å; z = 4. Однако фазовые равновесия в системе CuTlSe-Se, в которой образуется это соединение, не изучены и характер плавления $CuTlSe_2$ не установлен.

Материалы и методы исследования

Соединения TlSe и CuTlSe синтезировали сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в нужных соотношениях в откачанных до ~10^{-2} Па и запаянных кварцевых ампулах при 750 К с последующим медленным охлаждением. Оба соединения плавятся конгруэнтно и при охлаждении расплавов стехиометрического состава кристаллизуются в однофазном виде.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Определенные нами температуры плавления составляли 615 ± 3 К (TlSe) и 695 ± 3 К (CuTlSe), что в пределах погрешности соответствует литературным данным.

Сплавы исследуемых систем готовили сплавлением исходных бинарных соединений и элементарного селена в вакуумированных кварцевых ампулах. По данным ДТА выборочных составов литых негомогенизированных сплавов определили температуры отжига (~30–50 ° ниже солидуса), при которых их выдерживали в течение 600-800 ч. Экспериментально установлено, что при этих условиях отжига сплавы из области составов, прилегающей к соединению $CuTlSe_2$, не достигают равновесия. Поэтому указанные сплавы тщательно стирали в порошок, хорошо перемешивали, а затем запрессовывали в таблетки и дополнительно отжигали в течение 300 ч.

Эксперименты проводили методами ДТА (прибор Термоскан-2, хромель-алюмелевые термопары) и РФА (Bruker D8 ADVANCE), а также измерением ЭДС концентрационных цепей типа

(-) Cu (тв) | $Cu_4RbCl_3I_2$ (тв) | (Cu в в сплаве) (тв) (+) (1)

В качестве твердого электролита в цепях типа (1) использовали соединение $Cu_4RbCl_3I_2$, обладающее при комнатной температуре высокой ($0{,}5 Ом^{-1}\cdot см^{-1}$) и практически чистой (электронная проводимость составляет всего $5\cdot10^{-16} Ом^{-1}\cdot см^{-1}$) ионной проводимостью по катионам Cu^+ [2]. В качестве правых электродов цепей типа (1) использовали равновесные сплавы исследуемых систем.

Методики составления электрохимической ячейки и измерений ЭДС подробно описаны в [2].

Результаты исследования и их обсуждение

На основании данных ДТА и измерений ЭДС концентрационных цепей типа (1) построены Т-х и Е-х диаграммы исследуемых систем. Как видно, система CuTlSe-Se образует фазовую диаграмму с перитектическим (р), монотектическим (*mm′*) и эвтектическим (е) равновесиями (рис. 1, а). Тройное соединение $CuTlSe_2$ плавится инконгруэнтно с разложением по перитектической реакции при 575 К. Точка перитектики имеет состав ~43 мол % CuTlSe. В системе имеется область расслаивания двух жидких фаз ($L_1 + L_2$), которая при температуре монотектики охватывает интервал составов ~5-35 мол % CuTlSe. Эвтектика имеет состав ~2 мол % CuTlSe и кристаллизуется при 490 К.

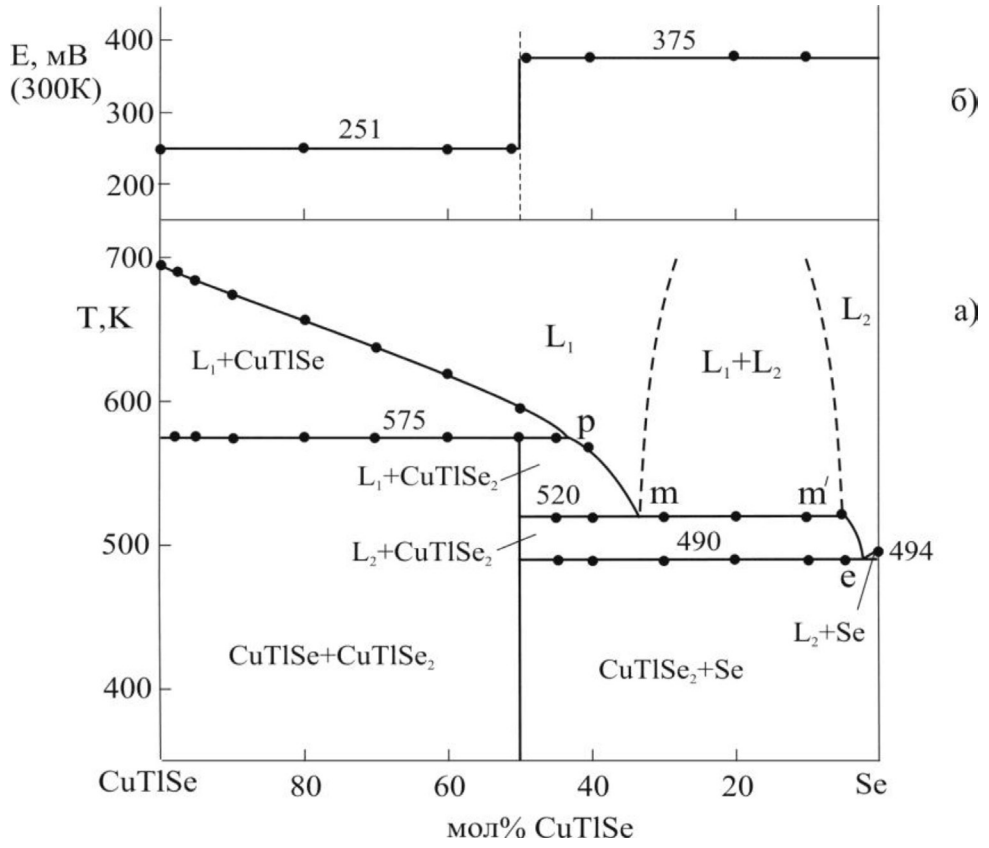

Рис. 1. Фазовая диаграмма системы CuTlSe-Se

Результаты измерений ЭДС концентрационных цепей типа (1) подтверждают характер твердофазных равновесий на этом разрезе. Как видно из рис. 1, б, при постоянной температуре значения ЭДС остаются постоянными в двухфазных областях $CuTlSe + CuTlSe_2$ (251 ± 2 мВ) и $CuTlSe_2 + Se$ (375 ± 2 мВ) и скачкообразно изменяются на их границе. Постоянство ЭДС в каждой из двухфазных областей связано с постоянством их фазового состава, а скачкообразное изменение отражает его качественное изменение на границе раздела (50 мол % CuTlSe).

Результаты РФА также находились в соответствии с фазовой диаграммой. На основании порошковых рентгенограмм установлено, что в системе имеется одна новая совокупность линий отражения, отвечающая составу $CuTlSe_2$ (рис. 2). Дифрактограмма $CuTlSe_2$ индицировалась с помощью компьютерной программы «TopasV3.0 software» в тетрагональной структуре (Пр.гр. I42d) и получены параметры решетки (a = 5,834; c = 11,618 Å; z = 4), близкие к приведенным в литературе [9].

Квазибинарная система TlSe-CuTlSe относится к простому эвтектическому типу (рис. 3, а). Построением треугольника Таммана уточнены координаты эвтектики и оценена растворимость на основе исходных соединений. Установлено, что эвтектика имеет состав 20 мол % CuTlSe и кристаллизуется при 565 К, а взаимная растворимость твердых TlSe и CuTlSe не превышает 1–2 мол %.

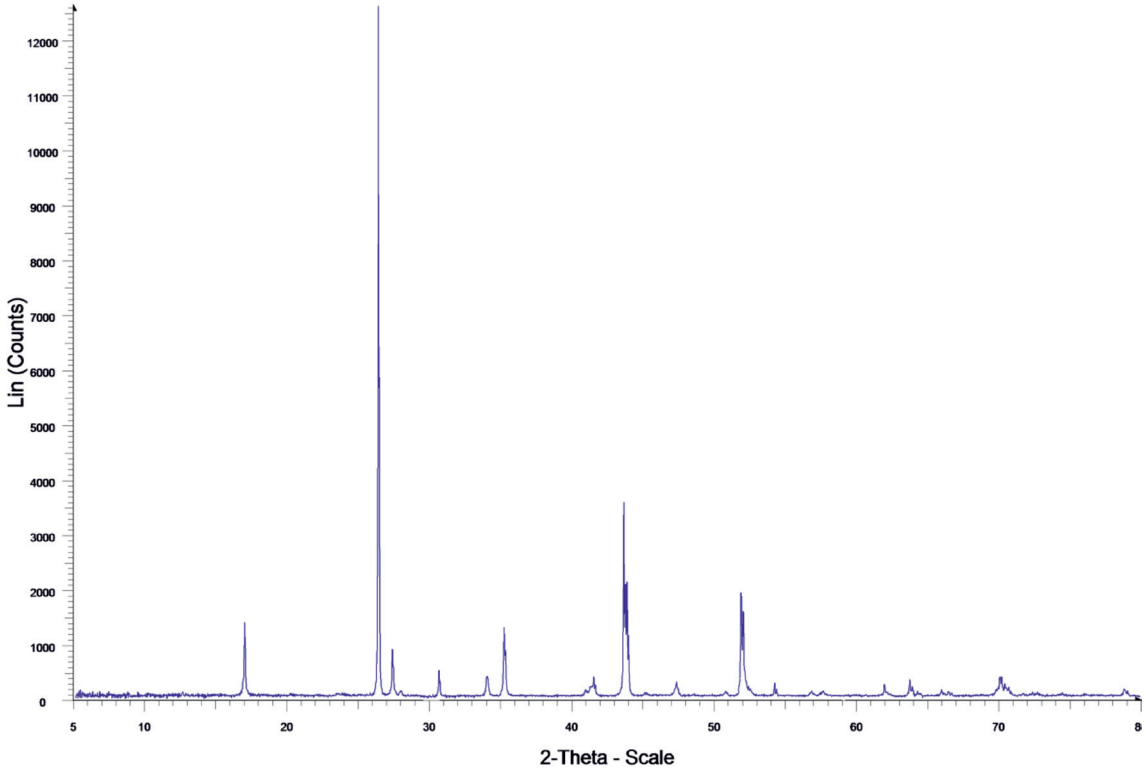

Рис. 2. Порошковая рентгенограмма $CuTlSe_2$

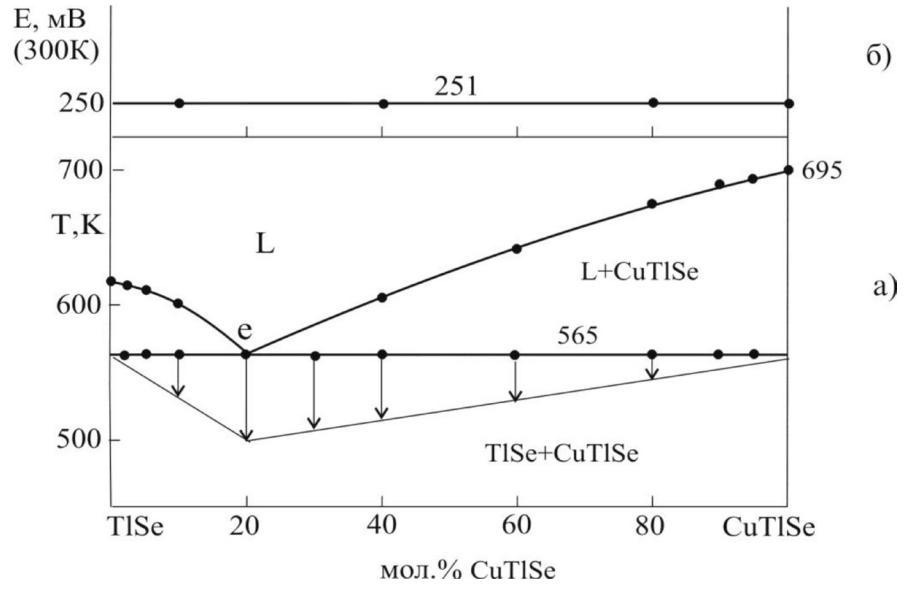

Рис. 3. Фазовая диаграмма системы TlSe-CuTlSe

ЭДС концентрационных цепей типа (1) имеет постоянное значение независимо от состава (рис. 3, б), что хорошо отражает постоянство фазового состава сплавов при всех концентрациях.

Таким образом, согласно имеющимся данным [4, 6] и результатам данной работы, в системе Cu-Tl-Se квазибинарными являются разрезы Cu_2Se-Tl_2Se, CuTlSe-Cu, CuTlSe-Tl, CuTlSe-Se и CuTlSe-TlSe, которые триангулируют ее на 6 подчиненных треугольников: Tl-Tl_2Se-CuTlSe, Tl-Cu-CuTlSe, Cu-CuTlSe-Cu_2Se, Tl_2Se-TlSe-CuTlSe, TlSe-CuTlSe-Se^2 и CuTlSe-Cu_2Se-Se.

Список литературы

1. Abdel A.A., Sharaf K.A., Elshafie A. Some Physical Properties of CuTlSe Alloy // J. Mater. Sci. Thechnol., 2001. – v.17, № 2. – P. 229-232.

2. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Babanly N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides./ Electromotive force and measurement in several systems. Ed.S.Kara. Intechweb.Org, 2011, P. 57-78.

3. Абишов В.Т., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А.Кристаллическая решетка соединений Cu(Ag)TlX и фазовые равновесия в системах Cu(Ag)TlS-Cu(Ag)TlSe // Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич.технология, 1981. – Т. 24, №8. – С. 931.

4. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993. – 342 с.

5. Бабанлы Н.Б. Термодинамические свойства некоторых тройных фаз системы Cu–Tl–Se // Неорг. Материалы. – 2011. – Т. 47, № 12. – С. 1433–1437.

6. Бабанлы Н.Б. Фазовая диаграмма системы Tl-Tl2Se-Cu2Se-Cu // Journal of Qafqaz University-chemistry. – 2014. – №2. – С. 15-21.

7. Бабанлы Н.Б., Алиев З.С., Юсибов Ю.А., Бабанлы М.Б. Термодинамическое исследование системы Cu-Tl-S методом ЭДС с твердым электролитом Cu4RbCl3I2. / Электрохимия. – 2010, Т. 46, №3. – С. 371-375.

8. Бабанлы Н.Б., Салимов З.Э., Ахмедов М.М., Бабанлы М.Б. Термодинамическое исследование системы Cu–Tl–Te методом ЭДС с твердым электролитом Cu4RbC3I2 // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 1/ – С. 76–81.

9. Ворошилов Ю.В., Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.Я. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов. – М.: Наука, 1989. – 224 с.

10. Туркина Е.Ю., Орлова Г.М. Уточнение диаграммы плавкости системы Tl-Se.// Ж.неорг.химии. – 1983. – Т.28, №5. – С. 1351-1353.