

УДК: 546.683+546.682+546.18+546.23+546.863+544.015.3

¹Сабов В.І., н.с.; ²Поторій М.В., д.х.н., проф.; ¹Товт В.В., н.с.; ²Товт В.О., асп.;
²Сабов М.Ю., к.х.н., доц.; ²Барчій І.Є., д.х.н., проф.

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $TlInP_2Se_6-TlSbP_2Se_6$

¹НДІ Фізики і хімії твердого тіла, ²кафедра неорганічної хімії
 ДВНЗ «Ужгородський національний університет», хімічний факультет,
 вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000, e-mail:szabo@yandex.ru

Останні роки активно досліджуються тетрарні фосфоровмісні халькогеніди загальної формули $Me^I Me^III P_2 S_6 (Se_6)$, де у ролі Me^I та Me^III виступають одно- та трьохзарядні катіони. Це дає можливість варіювати в широких межах якісним складом, а відповідно і їх фізичними параметрами. Слід зазначити, що вони є електронними аналогами відомих тернарних сегнетоелектричних фаз $Me^{II} P_2 X_6$, в яких два катіони двовалентних металів замінено на катіони ($Me^+ + Me^{III}$), зберігаючи при цьому ізоелектронність та аніон $(P_2 X_6)^{4-}$ з (P-P) зв'язками (X – S, Se). Переважна більшість цих фаз, для яких відомі кристалічні структури, є шаруватими та мають спільні риси із структурними типами сполук $Me^{II} P_2 S_6 (Se_6)$ [1, 2]. Відомі на сьогодні

тетрарні тіо- та селено- гіподифосфати кристалізуються у структурних типах $CdCl_2$, CdI_2 та $CaTiO_3$ [3]. Однак, структури тетрарних фаз в тій чи іншій степені деформовані, а тому їх симетрія нижча від симетрії базових структур. Так сполуки $TlInP_2Se_6$ та $TlSbP_2Se_6$. $TlInP_2Se_6$ кристалізуються у триклінній сингонії, а $TlSbP_2Se_6$ – у моноклінній (табл. 1). Однак незважаючи на це, вони структурно споріднені. Ідентичний хімічний склад та ізотипність структур вказувало на можливість формування широких областей твердих розчинів у системі на основі $TlInP_2Se_6$ і $TlSbP_2Se_6$. Тому метою даної роботи було дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі $TlInP_2Se_6-TlSbP_2Se_6$.

Таблиця 1. Кристалографічні параметри вихідних сполук (за літературними даними)

Сполука	Просторова група	Z	Параметри ґратки						Літ.
			a	b	c	α	β	γ	
$TlInP_2Se_6$	$P \bar{1}$	2	6.431	7.500	12.124	100.553	93.735	113.451	[4]
$TlSbP_2Se_6$	$P 2_1$	2	6.843	7.841	9.985	–	90.770	–	[3]

Синтез вихідних тетрарних сполук здійснювали з елементарних компонентів, взятих у стехіометричному співвідношенні. Синтез проводився у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах при температурі 950 К. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 593 К протягом 5 діб.

Ідентифікацію отриманих сполук здійснювали методом диференціального термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів. На дифрактограмах сполук, в обох випадках, спостерігались лише системи рефлексів, що відповідали синтезованим тетрарним фазам. На основі

літературних даних [1, 2] було здійснено індексацію дифрактограм (табл. 2). З використанням програми UnitCell [5] було розраховано параметри елементарної комірки сполук $TlInP_2Se_6$ і $TlSbP_2Se_6$ (табл. 3). Проведені розрахунки вказують на те, що одержані дані добре узгоджуються із літературними. На термограмі $TlSbP_2Se_6$ наявний один термічний ефект при 716 К, що свідчить про конгруентний характер плавлення, а $TlInP_2Se_6$ – два ендоефекти, що може вказувати на те, що дана сполука, ймовірно, утворюється по перитектичній реакції.

Таблиця 2. Індексуння експериментальних дифрактограм $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ і $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$

$\text{TlInP}_2\text{Se}_6$			$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$		
2θ	d	h k l	2θ	d	h k l
13.18	6.714	0 1 0	15.51	5.708	-1 0 1
13.44	6.584	0-1 1	17.70	5.007	0 0 2
22.05	4.028	-1 1 2	19.36	4.581	1 1 1
23.84	3.729	-1-1 1	24.39	3.646	0 2 1
26.73	3.333	1 1 1	26.01	3.423	2 0 0
27.25	3.270	0-2 2	26.70	3.336	0 0 3
30.66	2.913	2 0 0	27.59	3.23	-1 2 1
31.66	2.850	1 1 2	28.85	3.09	0 2 2
31.67	2.823	2-2 1	29.78	3.00	2 1 1
33.24	2.693	1-1 4	31.46	2.84	-2 0 2
34.29	2.613	-1-1 4	33.47	2.68	-2 1 2
39.50	2.280	0-3 2	33.88	2.64	2 1 2
40.54	2.223	-1-1 5	34.77	2.58	2 2 0
41.11	2.194	2 0 3	35.28	2.547	0 2 3
48.59	1.872	-3 2 3	35.87	2.50	0 0 4
49.59	1.837	2-4 1	36.74	2.44	1 3 0
53.27	1.718	1 2 4	37.81	2.38	-1 3 1
53.97	1.698	3-2 4	39.16	2.30	-2 1 3
55.10	1.665	-1-3 5	41.22	2.19	1 3 2
56.24	1.634	2-1 6	49.45	1.84	-3 2 2
			54.07	1.69	-2 1 5

Таблиця 3. Розраховані кристалографічні дані синтезованих $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ і $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$

Сполука	Просторов а група	Z	Параметри ґратки					
			a	b	c	α	β	γ
$\text{TlInP}_2\text{Se}_6$	$\bar{P} 1$	2	6.416	7.523	12.179	100.907	93.548	113.441
$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$	$P 2_1$	2	6.831	7.793	9.970	–	90.815	–

Для дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ – $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ було синтезовано у всьому концентраційному інтервалі 9 сплавів через 10 мол.%. Синтез здійснювали у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Максимальна температура становила 850 К. Відпал здійснювали при 573 К протягом 10 діб. Зразки загартували в льодяну воду. Одержані зразки досліджували методами ДТА та РФА.

За результатами досліджень побудована діаграма стану системи $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ – $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ (рис. 1). Встановлено, що даний переріз є політермічним. Квазібінарним він є лише у підсолідусній частині нижче 660 К. При температурі нонваріантного перетворення 660 К межі граничних твердих розчинів з боку $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$

(β -фаза) не перевищує 25 мол.% і звужуються до 17 мол.% при температурі відпалу. Зі сторони $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ (α -фаза) межа граничних твердих розчинів складає близько 12 молярних відсотків.

Ліквідус системи складається з двох частин: кривої первинної кристалізації γ -фази (продукту розкладу $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$), у концентраційному інтервалі 0-85 мол.% $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ та β -твердих розчинів на основі $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ (85-100 мол.% $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$). Солідус системи утворюють дві лінії вторинних кристалізацій: $L+\alpha+\gamma$ та $L+\beta+\gamma$, а також лінією моноваріантної рівноваги закінчення кристалізації β -твердого розчину.

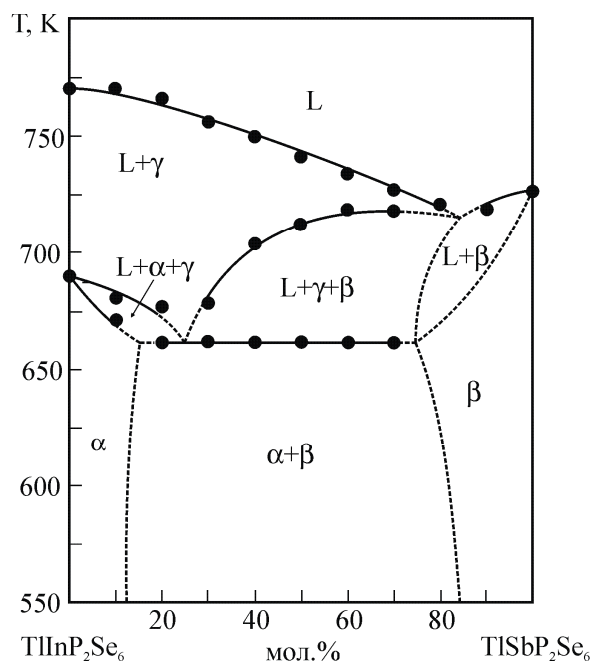


Рис. 1. Політермічний переріз
TlInP₂Se₆-TlSbP₂Se₆.

Нонваріантний процес розкладу сполуки TlInP₂Se₆ у подвійній системі відбувається з повним вичерпанням стехіометричних кількостей розплаву L та твердої фази γ за сталої температури. В середині системи TlInP₂Se₆ – TlSbP₂Se₆ він проходить в інтервалі температур (688-660 K) і є моноваріантним. Цим пояснюється

межування трифазної області з однофазною. Термічні ефекти при 660 K відповідають перитектичній площині потрійної системи. Нижче даної температури всі сплави знаходяться у твердому стані і являють собою двофазну суміш α+β.

Список використаних джерел

1. Pfeiff R., Kneip R. Quaternary selenodiphosphates (IV): M^IM^{III}[P₂Se₆], (M^I=Cu, Ag; M^{III}=Cr, Al, Ga, In). *Journal of Alloys and Compounds*, 1992, 186, 11-133.
2. Matthew A. Gave, Christos D. Malliakas, David P. Weliky, Mercouri G. Kanatzidis Wide Compositional and Structural Diversity in the System Tl/Bi/P/Q (Q = S, Se) and Observation of Vicinal P-Tl. *J. Coupling in the Solid State. Inorganic Chemistry*, 2007, 46, 3632-3644.
3. Seidlmayer Stefan. Strukturchemische Untersuchungen an exchalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. *Dissertation*, 2009, 301 p.
4. McGuire M.A., Reynolds T.K., DiSalvo F.J. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides. *Chem. Mater.* 2005, 17, 2875-2284.
5. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*. 1997, 61, 65-77.

Стаття надійшла до редакції: 27.11.2015.

PHYSICAL-CHEMICAL INTERACTION IN THE TlInP₂Se₆-TlSbP₂Se₆ SYSTEM

Sabov V.I., Potoriy M.V., Tovt V.V., Tovt V.O., Sabov M.Yu., Barchiy I.E.

Phase equilibria in the TlInP₂Se₆-TlSbP₂Se₆ system were investigated by differential-thermal analysis (DTA) and powder diffraction (XRD). Nine samples across 10 mol.% were synthesized in the system. The synthesis was carried out in evacuated to 0.13 Pa quartz ampoules. The maximum temperature was 850 K. Annealing was performed at 573 K for 10 days. The TlInP₂Se₆-TlSbP₂Se₆ system is partially quasibinary below 660 K. The limited solid solutions less 12 mol.% at the TlInP₂Se₆ side (α-phase) and nearly 17 mol.% near TlSbP₂Se₆ (β-phase). The liquidus consists of two parts: the primary crystallization curve of the decomposition product of TlInP₂Se₆ (γ-phase), in the concentration range 0-85 mol. % and the solid solution based on TlSbP₂Se₆ (85-100 mol. %).