

УДК 546.683.1'814'863'23:543.442.2

¹Тацькар А.Р., асп.; ²Козьма А.А., к.х.н., н.с.; ¹Барчій І.Є., д.х.н., проф.;
³Соломон А.М., к.ф.-м.н., с.н.с.; ¹Рекіта В.В., студ.

ТРИАНГУЛЯЦІЯ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3$

¹Кафедра неорганічної хімії;

²НДІ Фізики і хімії твердого тіла;

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46

³Інститут електронної фізики НАНУ, 88017, м. Ужгород, вул. Університетська 21

e-mail: wolfram3d@i.ua

Триангуляція – це перший етап фізико-хімічного дослідження складних потрійних систем, який дозволяє, шляхом виявлення квазібінарних перерізів, поділити їх на вторинні квазіпотрійні системи [1]. Квазіпотрійна система $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3$ утворена трьома квазібінарними перерізами $Tl_2Se-SnSe_2$, $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ та $SnSe_2-Sb_2Se_3$, на яких існують проміжні сполуки із перспективними властивостями. Зокрема, Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 , Tl_9SbSe_6 і $TlSbSe_2$ відносяться до середньотемпературних термоелектриків [2-5], а остання із наведених, також перспективна як фоточутливий матеріал [6] і належить до топологічних ізоляторів [7]. З огляду на сказане, зростає інтерес до вивчення взаємодії компонентів у зазначеній квазіпотрійній системі, адже серед її проміжних сплавів можуть виявитися матеріали з покращеними властивостями.

Огляд літературних відомостей

У системі $Tl_2Se-SnSe_2$ утворюються три сполуки: Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 – плавляться конгруентно при 718 і 735 К відповідно, $Tl_2Sn_2Se_5$ – існує у вузькому температурному інтервалі (утворюється при 732 К по перитектичній реакції: $L + SnSe_2 \Leftrightarrow Tl_2Sn_2Se_5$ і розкладається нижче 655 К за реакцією: $Tl_2Sn_2Se_5 \Leftrightarrow SnSe_2 + Tl_2SnSe_3$). Евтектичні перетворення відбуваються в точках з координатами: 12.5 моль.% $SnSe_2$, 633 К; 40 мол.% $SnSe_2$, 693 К; 62 мол. % $SnSe_2$, 723 К [8].

Фазові рівноваги в системі $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ досліджувались у роботах [9-16]. За даними [10, 11] переріз $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ є квазібінарним і характеризується наявністю трьох проміжних фаз: Tl_9SbSe_6 та $TlSbSe_2$ – плавляться конгруентно 743 і 748 К відповідно, а також сполуки Tl_5SbSe_4 , яка перитектично розкладається при 628 К. Евтектичні перетворення мали координати: 27.5 (458 К) та 62 мол. % (690 К) Sb_2Se_3 . Сполука Tl_9SbSe_6 з талій (I) селенідом утворює неперервний ряд твердих розчинів.

Авторами [9] при дослідженні системи $(Tl_2Se)_{3x}-(Sb_2Se_3)_{1-x}$ методами ДТА та РФА виявлено три сполуки Tl_9SbSe_6 , $TlSbSe_2$ та $TlSb_3Se_5$. Сполука Tl_9SbSe_6 плавиться конгруентно при 629 К, а сполуки $TlSbSe_2$ та $TlSb_3Se_5$ – інконгруентно (при 723 і 743 К відповідно). Фази складу Tl_5SbSe_4 не виявлено. Сполука $TlSbSe_2$ зазнає поліморфного перетворення при 658 К. Аналогічна характеристика наведених фаз зазначеного перерізу представлена в [13]. Згідно [9] низькотемпературна модифікація (α -фаза) $TlSbSe_2$ кристалізується в моноклінній сингонії з параметрами елементарної комірки: $a=0.900$; $b=1.300$; $c=0.404$ нм, $\gamma=114^\circ$, просторова група $P2/m$; високотемпературна модифікація (β -фаза) має ромбічну ґратку з параметрами: $a=0.450$; $b=1.200$; $c=0.414$ нм, просторова група $Pnmm$.

У роботі [14] вказується про існування сполуки Tl_3SbSe_3 і наводяться параметри її кристалічної ґратки.

Згідно з останніми на сьогодні літературними відомостями [15, 16], система $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ є квазібінарним перерізом і в ній утворюються чотири проміжні сполуки: конгруентного плавлення – Tl_9SbSe_6 (725 K) і $TlSbSe_2$ (730 K) та інконгруентного – Tl_3SbSe_3 (625 K) і $TlSb_3Se_5$ (725 K). У роботі [17] підтверджено, що сполука $TlSbSe_2$ плавиться конгруентно, а при 653 K відбувається її поліморфне перетворення з моноклінної структури в ромбічну.

Система $SnSe_2-Sb_2Se_3$ відноситься до евтектичного типу взаємодії (V-ий тип діаграм стану за Розебомом) з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних станум(IV)– та стибій(III) селенідів. Нонваріантний евтектичний процес відбувається в точці подвійної евтектики з координатами 50 мол. % Sb_2Se_3 , 773 K. Проміжних сполук на перерізі $SnSe_2-Sb_2Se_3$ не виявлено [18].

Експериментальна частина та її результати

Триангуляція систем на основі геометричних міркувань потребує експериментальної перевірки, оскільки у квазіпотрійних системах не виключена можливість існування тетрарних сполук, а також утворення на їх основі неперервних рядів твердих розчинів [1].

На основі здійсненого огляду літературних джерел встановлено, що на первинних перерізах квазіпотрійної системи $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3$ утворюються 7 тернарних сполук: Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 , $Tl_2Sn_2Se_5$, Tl_9SbSe_6 , Tl_3SbSe_3 , $TlSbSe_2$ і $TlSb_3Se_5$. Серед наведених тільки чотири плавляться конгруентно: Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 , Tl_9SbSe_6 і $TlSbSe_2$. Необхідно зауважити, що перитектичні сполуки $Tl_2Sn_2Se_5$, Tl_3SbSe_3 і $TlSb_3Se_5$ роблять незначний вклад у триангуляцію загальної квазіпотрійної системи. Таким чином, між сімома сполуками з конгруентним характером плавлення (трьома бінарними та чотирма

тернарними) у системі $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3$ максимально можливим є утворення восьми перерізів: $SnSe_2-TlSbSe_2$, $SnSe_2-Tl_9SbSe_6$, $Sb_2Se_3-Tl_9SbSe_6$, $Sb_2Se_3-Tl_4SnSe_4$, $Tl_2SnSe_3-TlSbSe_2$, $Tl_2SnSe_3-Tl_9SbSe_6$, $TlSbSe_2-Tl_4SnSe_4$, $Tl_4SnSe_4-Tl_9SbSe_6$. Система $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$ з усіма можливими квазібінарними перерізами зображена на рис. 1.

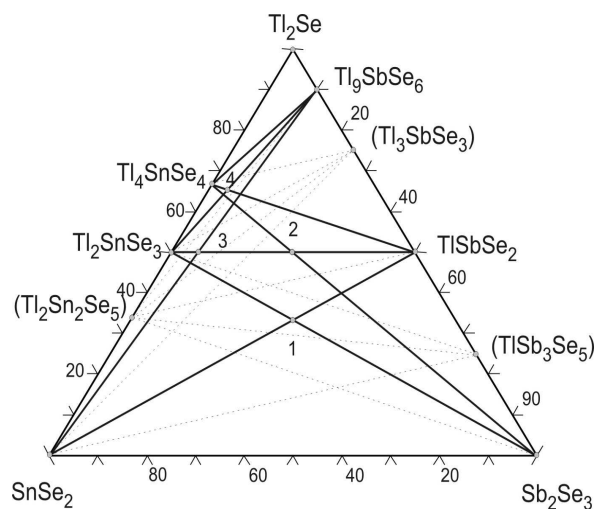


Рис. 1. Квазіпотрійна система $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3$ з усіма можливими квазібінарними перерізами

Визначення квазібінарних перерізів і встановлення вторинних квазіпотрійних систем проводили із використанням методу Гюртлера на основі результатів рентгенофазового аналізу характерних точок 1–4, які наведені на рис. 1. У відповідності до наведених схем (табл. 1) для триангуляції квазіпотрійної системи $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3$ необхідним було вивчення фазового складу 4-х потрійних сплавів із такими координатами: №1 (33.4 мол. % Tl_2Se , 33.3 мол. % $SnSe_2$, 33.3 мол. % Sb_2Se_3), №2 (50.0 мол. % Tl_2Se , 25.0 мол. % $SnSe_2$, 25.0 мол. % Sb_2Se_3), №3 (50.0 мол. % Tl_2Se , 44.0 мол. % $SnSe_2$, 6.0 мол. % Sb_2Se_3), №4 (65.2 мол. % Tl_2Se , 30.8 мол. % $SnSe_2$, 4.0 мол. % Sb_2Se_3).

Таблиця 1. Схеми триангуляції квазіпотрійної системи $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3$

Схема 1		
Точка 1	квазібінарний	$SnSe_2-TlSbSe_2$
	неквазібінарні	$Tl_2SnSe_3-Sb_2Se_3, Tl_4SnSe_4-Sb_2Se_3$
Точка 3	квазібінарний	$Tl_2SnSe_3-TlSbSe_2$
	неквазібінарний	$SnSe_2-Tl_9SbSe_6$
Точка 4	квазібінарний	$Tl_4SnSe_4-TlSbSe_2$
	неквазібінарний	$Tl_2SnSe_3-Tl_9SbSe_6$
Точка 4	квазібінарний	$Tl_2SnSe_3-Tl_9SbSe_6$
	неквазібінарний	$Tl_4SnSe_4-TlSbSe_2$
Схема 2		
Точка 1	квазібінарний	$Tl_2SnSe_3-Sb_2Se_3$
	неквазібінарні	$SnSe_2-TlSbSe_2, SnSe_2-Tl_9SbSe_6$
Точка 2	квазібінарний	$Tl_2SnSe_3-TlSbSe_2$
	неквазібінарний	$Tl_4SnSe_4-Sb_2Se_3$
Точка 4	квазібінарний	$Tl_4SnSe_4-TlSbSe_2$
	неквазібінарний	$Tl_2SnSe_3-Tl_9SbSe_6$
Точка 4	квазібінарний	$Tl_2SnSe_3-Tl_9SbSe_6$
	неквазібінарний	$Tl_4SnSe_4-TlSbSe_2$
Схема 3		
Точка 1	квазібінарний	$SnSe_2-TlSbSe_2$
	неквазібінарні	$Tl_2SnSe_3-Sb_2Se_3, Tl_4SnSe_4-Sb_2Se_3$
Точка 3	квазібінарний	$SnSe_2-Tl_9SbSe_6$
	неквазібінарні	$Tl_2SnSe_3-TlSbSe_2, Tl_4SnSe_4-TlSbSe_2$
Точка 4	квазібінарний	$Tl_2SnSe_3-Tl_9SbSe_6$
Схема 4		
Точка 1	квазібінарний	$Tl_2SnSe_3-Sb_2Se_3$
	неквазібінарні	$SnSe_2-TlSbSe_2, SnSe_2-Tl_9SbSe_6$
Точка 2	квазібінарний	$Tl_4SnSe_4-Sb_2Se_3$
	неквазібінарні	$Tl_2SnSe_3-TlSbSe_2, Tl_2SnSe_3-Tl_9SbSe_6$
Точка 4	квазібінарний	$Tl_4SnSe_4-TlSbSe_2$
Переріз $Tl_4SnSe_4-Tl_9SbSe_6$ у всіх випадках квазібінарний		

Сплави №№ 1-4 одержували шляхом сплавлення необхідних кількостей бінарних талій (I), стибій (III) та станум (IV) селенідів прямим одноступеневим методом у вакуумованих кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу складала 950 К. Для приведення сплавів у рівноважний стан здійснювали гомогенізуючий відпал протягом 120 годин при температурі 423 К із

наступним їх загартуванням. Одержані сплави за №№ 1-4 аналізували методом РФА [19]. Основні рефлекси зазначених зразків порівнювали з літературними даними для сполук (рис. 2), які формують відповідні перерізи у системі $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3$. На основі цього аналізу виявляли квазібінарність вторинних систем.

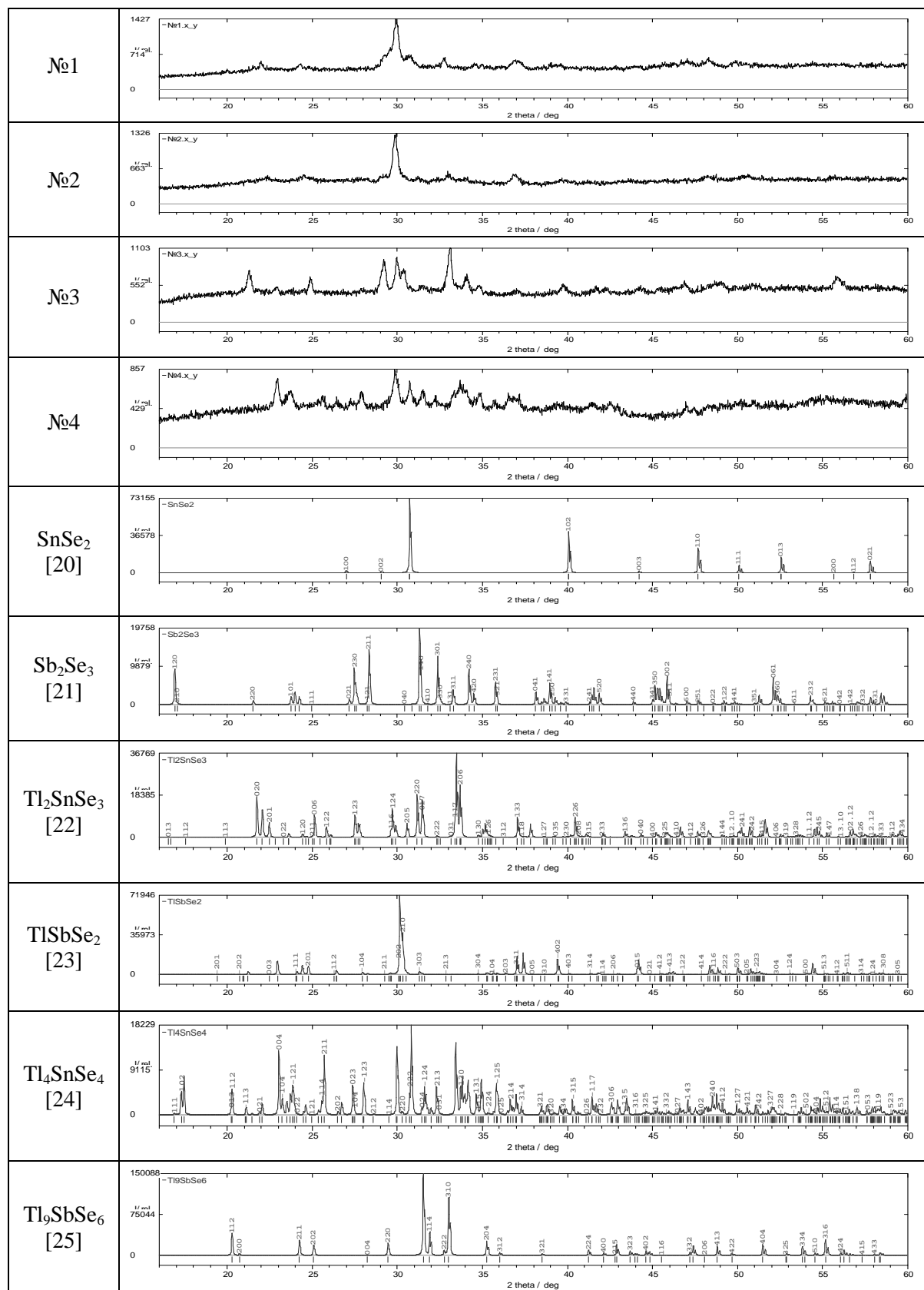


Рис 2. Дифрактограми сплавів №№ 1–4 та сполук, між якими утворюються перерізи у системі Tl₂Se–SnSe₂–Sb₂Se₃.

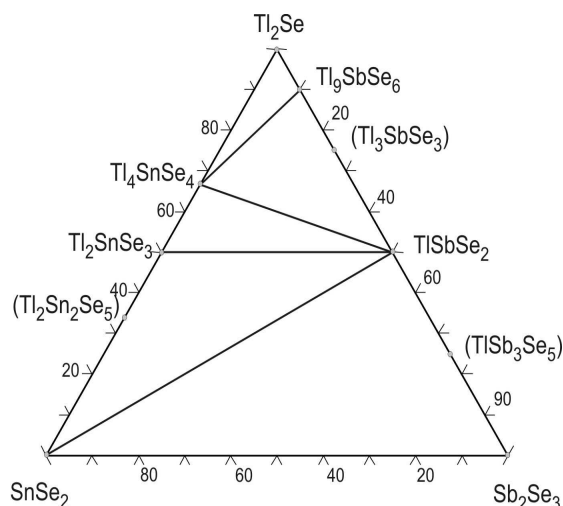


Рис. 3. Квазібінарні перерізи у квазіпотрійній системі $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3$

У результаті встановлено, що квазіпотрійна система $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3$ має такі вторинні квазібінарні перерізи: $SnSe_2-TlSbSe_2$, $Tl_2SnSe_3-TlSbSe_2$, $Tl_4SnSe_4-TlSbSe_2$, $Tl_4SnSe_4-Tl_9SbSe_6$ (рис. 3). Наведені перерізи поділяють загальну систему на п'ять вторинних квазіпотрійних систем: $SnSe_2-TlSbSe_2-Sb_2Se_3$, $SnSe_2-Tl_2SnSe_3-TlSbSe_2$, $Tl_2SnSe_3-TlSbSe_2-Tl_4SnSe_4$, $TlSbSe_2-Tl_4SnSe_4-Tl_9SbSe_6$, $Tl_4SnSe_4-Tl_2Se-Tl_9SbSe_6$. На наступному етапі виконання роботи планується дослідити характер фізико-хімічної взаємодії компонентів на виявлених вторинних квазібінарних перерізах.

Список використаних джерел

1. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги. – Ужгород: ВАТ Видавництво Закарпаття, 2003. – 212 с.
2. Малаховська Т.О., Глух О.С., Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. Термоелектричні властивості монокристалів сполук $Tl_4SnS_4(Se_4)$ та $Tl_2SnS_3(Se_3)$ // Укр. хім. журн. – 2009. – т. 75, № 5. – С. 25-27.
3. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Беца В.В., Цигика В.В. Термоелектричні властивості евтектичних сплавів систем $TlBiSe_2-SnSe_2$ (Tl_2SnSe_3 , Tl_4SnSe_4) і $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$ // Укр. хім. журн. – 2011. – т. 77, № 9. – С. 23-26.
4. Wolfing B., Kloc C., Ramirez A., Bucher E. Thermoelectric properties of the compounds Tl_9-X-Q_6

(X= antimony, bismuth; Q=selenium, tellurium) // 18th International Conference on Thermoelectrics. Baltimore, MD, USA, 08-09.02.1999. – P. 546-549.

5. Gitsu D.V., Grincheshen I.N., Popovich N.S. Dependence of Electrophysical Parameters of $TlSbSe_2$ // Phys. Stat. Sol. (a). – 1982. – V. 72. – P. K113-K116.

6. Гринчешен І.Н., Попович Н.С. Особливості фотоелектричних властивостей бар'єрних структурних на основі кристалів $TlSbSe_2$ // Фізика і техніка напівпровідників – 1985. – т. 19, № 2. – С. 230-233.

7. Еремеев С.В., Коротеєв Ю.М., Чулков Е.В. Тройные халькогениды полуметаллов таллия ($Tl-V-VI_2$) – новый класс трехмерных топологических изоляторов // Письма в ЖЭТФ – 2010. – т. 91, № 11. – С. 664-668.

8. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. Фазовые равновесия и свойства соединений в системах $Tl_2S(Se)-SnS_2(Se_2)$ // Журн. неорг. химии. – 1985. – т. 30, № 6. – С. 1502-1506.

9. Ботгрос И.В., Збигли К.Р., Станчу А.В., Степанов Г.И., Чабан А.Г., Чумак Г.Д. Система $(Tl_2Se)_{3x}-(Sb_2Se_3)_{1-x}$ // Неорг. материалы. – 1975. – т. 11, № 11. – С. 1935.

10. Лазарев В.Г., Беруль С.И., Салов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах $A^IVB^VC^VI$. – М.: Наука, 1982. – С. 112-118.

11. Gäumann A., Bohac P. Das thermische rustanddiagramm $Sb_2Se_3-Tl_2Se$ // J. Less-Common Metals. – 1973. – V. 31, № 2. – P. 314.

12. Boston T.S., Whitfield H.S. NQR study of ternary chalcogenides A_3BX_3 , ABX_2 and ABX where A – Cu, Ag or Tl, B – As or Sb, X – S or Se. // J. Solid. State. Chem. – 1981. – V. 10, № 2. – P. 203-209.

13. Готько Н.П., Кириленко В.В., Чурбаков В.Ф., Щелоков Р.Н. Система $Tl-Sb-Se$ // Неорг. материалы. – 1986. – т. 22, № 9. – С. 1438-1447.

14. Olsen A., Goodman P., Whitfield H.J. The structure Tl_3SbS_3 , Tl_3SbSe_3 , $Tl_3SbS_3-xSe_x$, and $Tl_3Sb_yAs_{1-y}Se_3$ // J. Solid. State. Chem. – 1985. – V. 60, № 3. – P. 305-315.

15. Джафаров Я.И., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Системы $Tl_2Se-Sb_2Se_3$, $TlSe-TlSbSe_2$ (Tl_9SbSe_6) // Журн. неорг. химии. – 1998. – т. 43, № 5. – С. 858-860.

16. Jafarov Y.I., Mirzoeva A.M., Babanly M.B. Reciprocal System $3Tl_2S + Sb_2Se_3 \leftrightarrow 3Tl_2Se + Sb_2S_3$ // Rus. Journ. Inorg. Chem. – 2008. – V. 53, № 1. – P. 153-159.

17. Chrissafis K., Ozer M., Vinga E., Polychroniadis E., Chatzistavrou X., Paraskevopoulos K.M. Characterization and Phase Transformation Study of $TlSbSe_2$ Crystals // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2006. – V. 86, № 3. – P. 839-843.

18. Ostapyuk T.A., Yermiychuk I.M., Zmiy O.F., Olekseyuk I.D. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ // Chem. Met. Alloys. – 2009. – V. 2. – P. 164–169.
19. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 256 с.
20. Pałosz B., Salje E. Lattice parameters and spontaneous strain in AX_2 polytypes: CdI_2 , PbI_2 , SnS_2 and SnSe_2 // J. Appl. Crystallogr. – 1989. – V. 22, № 6. – P. 622-623.
21. Min M-Z, Zhai J-P, Wang X-Y, Shen B-P, Wen G-D, Fan T. Refinement of the crystal structure for a new mineeral antimonselite // Chinese Science Bulletin. – 1998. – V. 43, № 5. – P. 413-416.
22. Jaulmes S., Houenou P. Structure cristalline du seleniure d'étain (IV) et de thallium (I): Tl_2SnSe_3 // Mater. Res. Bull. – 1980. – V. 15, № 7. – P. 911-915.
23. Wacker K, Salk M, Decker-Schultheiss G, Keller E. Die Kristallstruktur der geordneten Phase der Verbindung TlSbSe_2 // ZAACA. – 1991. – V. 606. – P. 51-58.
24. Akinochi G., Houenou P., Oyetola S. et al. Étude structurale de Tl_4SnSe_4 // J. Solid State Chem. – 1991. – V. 93, № 2. – P. 336-340.
25. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Киш З.З., Лада Л.В. Фазовые равновесия в системе Tl-Pb-Te и кристаллическая структура соединений $\text{Tl}_4\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_3$ и $\text{Tl}_9\text{B}^{\text{V}}\text{X}_6$ // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1988. – т. 24, № 8. – С. 1479-1484.

Стаття надійшла до редакції: 14.05.2013

TRIANGULATION OF THE $\text{Tl}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ QUASITERNARY SYSTEM

Tackar A.R., Kozma A.A., Barchiy I.E., Solomon A.M., Rekita V.V.

Triangulation of the $\text{Tl}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ quasiternary system have been studied. At first, $\text{SnSe}_2\text{-TlSbSe}_2$, $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-TlSbSe}_2$, $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-TlSbSe}_2$ and $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-Tl}_9\text{SbSe}_6$ quasibinary sections are divided the ternary system at the 5 secondary system: $\text{SnSe}_2\text{-TlSbSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ (subsystem I), $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-TlSbSe}_2$ (subsystem II), $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-TlSbSe}_2\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4$ (subsystem III), $\text{TlSbSe}_2\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-Tl}_9\text{SbSe}_6$ (subsystem IV) and $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-Tl}_2\text{Se-Tl}_9\text{SbSe}_6$ (subsystem V).