

УДК 546.22/24:(546.817 + 546.683.1 + 546.85)

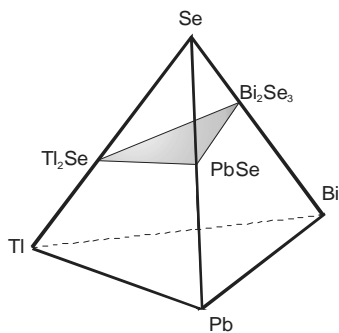
ТРИАНГУЛЯЦІЯ СИСТЕМИ $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$ ¹Масалович О.О., ²Рак Д.М., ¹Сабов М.Ю.¹Ужгородський національний університет, 88000 м. Ужгород, вул. Підгірна, 46²Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 12, CZ-771 46 Olomouc, Czech Republic

Интерес до складних халькогенідів важких металів не вщухає у зв'язку з їх унікальними напівпровідниковими властивостями.

Метою даної роботи було: здійснити триангуляцію системи $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$.

Триангуляція – це розділення первинної трьохкомпонентної на вторинні системи шляхом виявлення квазібінарних перерізів. Це дає змогу у подальшому досліджувати фазові рівноваги в системі, що є науковою основою для розробки умов синтезу фаз, що реалізуються у даній системі.

Необхідно зазначити, що система $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$ є частиною чотирьохкомпонентної системи $Tl-Pb-Bi-Se$ (рис. 1).

Рис. 1. Система $Tl-Pb-Bi-Se$

Згідно літературних даних у бінарних системах, що формують чотирьохкомпонентну систему $Tl-Pb-Bi-Se$, реалізуються п'ять стабільних фаз: Tl_2Se та $TlSe$ у системі $Tl-Se$ [1]; Bi_2Se_3 у системі $Bi-Se$ [2]; фаза на основі Tl_7Bi і $TlBi_2$ у системі $Tl-Bi$ [3]; $PbSe$ у системі $Pb-Se$ [3].

Враховуючи квазібінарність перерізів $Tl_2Se-Bi_2Se_3$ [4,5]; $Tl_2Se-PbSe$ [6,7]; $PbSe-Bi_2Se_3$ [9,10] стає очевидним, що система $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$ є квазіпотрійною і до неї можна застосувати правила триангуляції трьохкомпонентних систем [12].

Аналіз літературних даних показав, що у системі $Tl_2Se-Bi_2Se_3$ утворюються дві сполуки з конгруентним характером плавлення $TlBiSe_2$ ($T_{пл}=995$ К) та Tl_9BiSe_6 ($T_{пл}=795$ К). Відомості стосовно систем $Tl_2Se-PbSe$ та $PbSe-Bi_2Se_3$ дещо суперечливі. Так автори [6] відмічають відсутність тернарних фаз у системі $Tl_2Se-PbSe$, а [8] наявність трьох фаз з конгруентним характером плавлення у системі $Tl_2Se-Bi_2Se_3$. Водночас найновіші дослідження вказують на те, що у системі $Tl_2Se-PbSe$ існує фаза Tl_4PbSe_3 ($T_{пл}=804$ К) [7,11], а у системі $PbSe-Bi_2Se_3$ всі фази мають інконгруентний характер плавлення [9,10].

Оскільки за мету ставилось виявити вторинні квазіпотрійні системи, що реалізуються у системі $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$ у всьому температурному інтервалі в якому проводилось дослідження. Нами при триангуляції враховувались лише стабільні фази, а саме $TlBiSe_2$, Tl_9BiSe_6 , Tl_4PbSe_3 та бінарні, що формують досліджувану систему.

За загальноприйнятими правилами кількість квазібінарних перерізів утвореної бінарними фазами квазіпотрійної системи обчислюється за формулою:

$$R = S_3 + 3S_4 \quad [12]$$

де R – кількість квазібінарних перерізів;

S_3 – кількість тернарних сполук;

S_4 – кількість тетрарних сполук.

Оскільки літературні дані щодо тернарних фаз у системі $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$ відсутні, тому кількість квазібінарних перерізів у досліджуваній системі становить три. Водночас кількість можливих квазібінарних перерізів становить чотири (рис. 2)

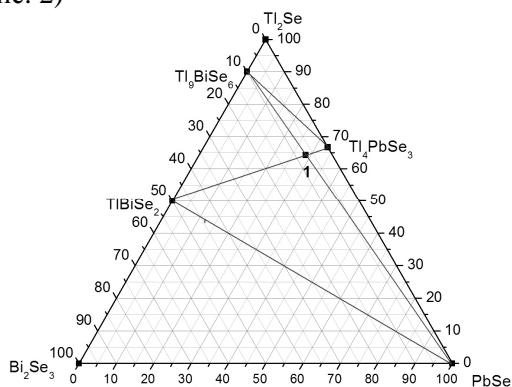


Рис. 2. Можливі квазібінарні перерізи системи $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$

Перерізи $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$ та $TlBiSe_2-PbSe$ є перетинаючими лініями першого порядку (тобто такими, положення яких однозначно визначається вершинами первинних і вторинних трикутників) і є квазібінарними.

Стосовно системи $TlBiSe_2-PbSe$ це добре узгоджується з літературними даними, згідно яких у системі $TlBiSe_2-2PbSe$ утворюються неперервні ряди твердих розчинів [13], а отже переріз є квазібінарним.

Для встановлення ще одного квазібінарного перерізу досліджуваної системи необхідно було експериментально дослідити фазовий склад зразка **1**, що знаходиться на перетині перерізів $TlBiSe_2-Tl_4PbSe_3$ та Tl_9BiSe_6-PbSe .

Синтез зразка **1** проводили прямим, однократним методом у вакуумованій до 0,133 Па кварцовій ампулі. Компонувку вихідних речовин (Tl_2Se , $PbSe$, Bi_2Se_3) здійснювали з точністю до 2×10^{-4} г на аналітичних терезах ВЛА-200. Максимальна температура синтезу становила 1405 К. Відпал проводили при температурі 573 К протягом 168 годин.

Одержаний зразок досліджувався методом рентгенівського фазового аналізу (РФА). Співставлення дифрактограми одержаної за результатом РФА та розрахованими за літературними даними для бінарних та тернарних фаз (рис. 3) вказують на те, що переріз Tl_9BiSe_6-PbSe є квазібінарним.

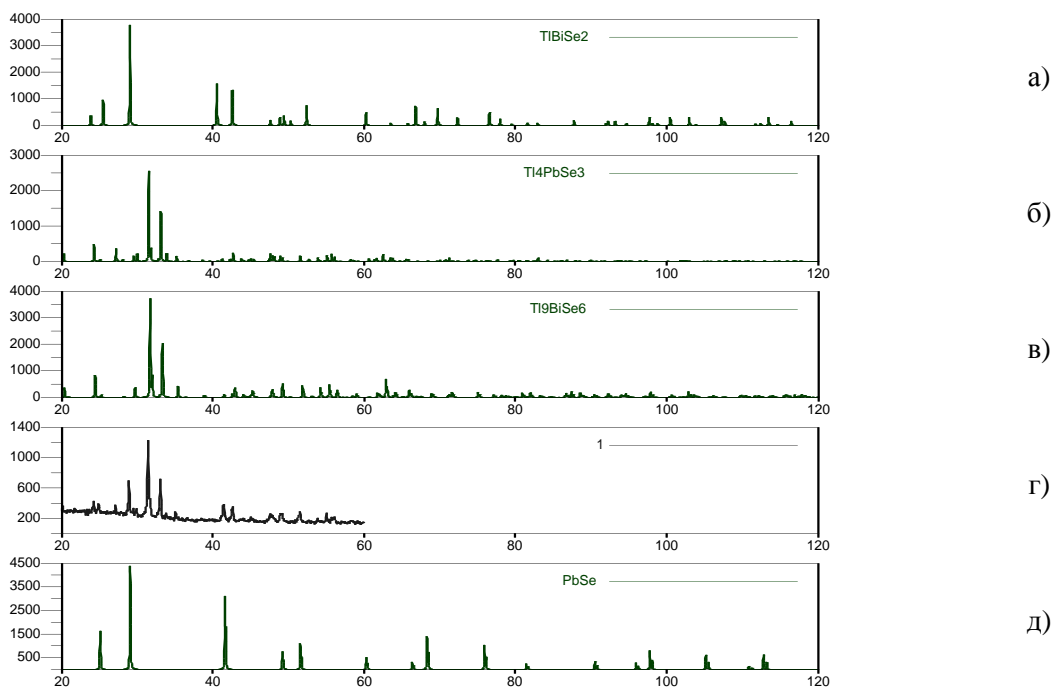


Рис. 3. Дифрактограма зразка **1** (г), та дифрактограми розраховані за літературними даними для сполук $TlBiSe_2$ (а), Tl_4PbSe_3 (б), Tl_9BiSe_6 (в) та $PbSe$ (д)

Таким чином, за результатами проведеного дослідження встановлено, що квазібінарними перерізами системи $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$: є Tl_9BiSe_6-PbSe , $TlBiSe_2-PbSe$, $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$, що поділяють її на чотири квазітернарні системи: $Bi_2Se_3 - TlBiSe_2 - PbSe$, $TlBiSe_2 - PbSe - Tl_9BiSe_6$, $Tl_9BiSe_6 - PbSe$, $- Tl_4PbSe_3$ та $Tl_4PbSe_3 - Tl_9BiSe_6 - Tl_2Se$.

Література

1. Туркина Е.Ю. Уточнение диаграммы плавкости системы $Tl-Se$ / Е.Ю. Туркина, Г.М. Орлова // Журнал неорган. химии. – 1983. – Т.28, № 5. – С. 1351–1353.
2. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. / Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. / М.: Наука. – 1975. – 220 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т.: Т.1 / под ред. Н.П. Лякишева.– М.: Машиностроение, 1996.–992 с.
4. Збигли К.Р., Раевский С.Д. Диаграмма состояния системы $Tl_2Se - Bi_2Se_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1984. – Т. 20, N 2. – С. 211 – 214.
5. Z. Sztuba, I. Mucha, W. Gawel. Phase Equilibria in the Quasi-Binary Thallium(I) Selenide-Bismuth(III) Selenide System // Polish Journal of Chemistry. – 2004. – V. 78/6. – P. 789 – 794.
6. А.А. Готук, М.Б. Бабанлы, А.А. Кулиев. Фазовые равновесия в системах $Tl_2Se - SnSe$ и $Tl_2Se - PbSe$ // Неорг. матер. – 1978. – Т. 14, N 3. – С. 587 – 589.
7. Т. О. Malakhovska–Rosokha, M. Yu. Sabov, I. E. Barchii, and E. Yu. Peresh Phase Equilibria in the $Tl_2Se-PbSe$ System and Growth and Properties of Tl_4PbSe_3 Single Crystals // Inorganic Materials. – 2011. – Vol. 47, No. 7. – P. 700–702.
8. Елагина Е.И. Система $PbSe - Bi_2Se_3$ // Труды 4-го совещания по полупроводниковым материалам. Вопросы металлургии и физики полупроводников. – М.: АН СССР. – 1961. – С. 153 – 158.
9. L. E. Shelimova and others. Composition and Properties of Compounds in the $PbSe - Bi_2Se_3$ System // Inorganic Materials. – 2010. – V. 46, N 2. – P. 120 – 126.
10. L.E. Shelimova, O.G. Karpinskii, V.S. Zemskov. X-ray Diffraction Study of Ternary Layered Compounds in the $PbSe - Bi_2Se_3$ System // Inorganic Materials. – 2008. – V. 44, N 9. – P. 927 – 931.
11. Т.О. Malakhovska, M.Yu. Sabov, E.Yu. Peresh, V. Pavlyuk, B. Marciniak Crystal structure of Tl_4PbSe_3 ternary compound // Chem. Met. Alloys. – 2009. – V. 2, N 2. – P. 15 – 17.
12. Гетерогенні рівноваги / Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. / Ужгород: ВАТ “Видавництво “Закарпаття”. – 2003. – 212 с.
13. Гицу Д.В., Попович Н.С., Чебановский А.В. Диаграмма состояния и электрофизические свойства сплавов разреза $TlBiSe_2 - PbSe$. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1980. – Т. 16, N 6. – С. 988 – 990.

TRIANGULATION OF THE $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$ SYSTEM

Masalovich O.O., Rak D.M., Sabov M.Yu.

As a result of the work was carried out a triangulation of the $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$ system. Three quasibinary sections in this quasiternary system were determined: Tl_9BiSe_6-PbSe , $TlBiSe_2-PbSe$, $Tl_9BiSe_6-Tl_4SnSe_3$. The $Tl_2Se-PbSe-Bi_2Se_3$ system formed by four secondary quasiternary system $Bi_2Se_3 - TlBiSe_2 - PbSe$, $TlBiSe_2 - PbSe - Tl_9BiSe_6$, $Tl_9BiSe_6 - PbSe$, $- Tl_4PbSe_3$ and $Tl_4PbSe_3 - Tl_9BiSe_6 - Tl_2Se$.