

УДК 546.683+546.817+546.221+546.23+544.015.3

Філеп М.Й., к.х.н., н.с.; Сабов М.Ю., к.х.н., доц.

КВАЗІПОТРІЙНА СИСТЕМА $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ *ДВНЗ «Ужгородський національний університет», хімічний факультет,
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000, e-mail: mfilep23@gmail.com*

Пошук нових функціональних матеріалів обумовлює дослідження систем на основі відомих бінарних сполук і твердих розчинів на їх основі. Бінарні халькогеніди талію (I) представляють значний науково-практичний інтерес як перспективні функціональні матеріали [1-3] і дослідженню фізико-хімічної взаємодії у квазібінарних системах за їх участю присвячено значну кількість робіт [4-6]. Але постійне зростання вимог до параметрів функціональних матеріалів зумовлює збільшення компонентного складу досліджуваних систем. З огляду на сказане, метою даної роботи є дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ і встановлення областей гомогенності вихідних компонентів.

Експериментальна частина

Вихідні бінарні Tl_2S , Tl_2Se , $PbSe$ одержували сплавленням елементарних компонентів (чистота не менше 99.99 мас.%) у вакуумованих (10^{-3} Па) кварцових ампулах згідно методик [7, 8].

Тернарну фазу Tl_4PbSe_3 одержували сплавленням у відповідному стехіометричному відношенні бінарних селенідів Tl_2Se і $PbSe$ у вакуумованих (10^{-3} Па) кварцових ампулах прямим одотемпературним методом. Максимальна температура синтезу становила 910 К (витримка 24 год), температура гомогенізуючого відпалу – 570 К (витримка 168 год).

Синтез сплавів системи $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ здійснювали із попередньо синтезованих бінарних та тернарної сполук прямим одотемпературним методом. Максимальна температура синтезу становила 860 К з витримкою зразків при даній температурі протягом 24 год. Гомогенізую-

чий відпал сплавів проводився протягом 168 год при температурі 570 К.

Ідентифікацію вихідних халькогенідів та дослідження сплавів на їх основі проводили методами диференційного термічного (ДТА, комбінована хромель-алюмелева термопара, нагрів здійснювали за допомогою програмованого нагрівача РИФ-101), рентгенівського фазового (РФА, дифрактометр ДРОН-4.07, CuK_{α} -випромінювання, Ni-фільтр, діапазон сканування кутів $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ із кроком $\Delta 2\theta = 0.02^{\circ}$) та мікроструктурного (МСА, металографічний мікроскоп Ломо Метам Р-1) аналізів. Для обробки і візуалізації даних досліджень методом РФА використовувались програми PowderCell2.4 [9], UnitCell [10] та VESTA [11].

Результати та їх обговорення

Експериментальні термограми сполук Tl_2S , Tl_2Se та Tl_4PbSe_3 характеризуються одним ендотермічним ефектом на кривій нагріву при температурах 725, 660 та 803 К відповідно, що добре узгоджується з літературними даними [3, 6].

Селеніди Tl_2Se та Tl_4PbSe_3 кристалізуються у тетрагональній сингонії, ПГ $R4/ncc$ [6, 12], а Tl_2S у тригональній сингонії, ПГ $R3H$ [13]. Співставлення експериментальних та літературних кристалографічних даних наведено у табл. 1.

Досліджувані селеніди відносяться до структурного типу Cr_3B_3 [14]. Структурним мотивом є з'єднані між собою вершинами октаедри $[MeSe_6]$ (де $Me-Tl, Pb$). Різниця в октаедрах $[TlSe_6]$ і $[PbSe_6]$ полягає у асиметричності положення атому Pb відносно геометричного центру октаедра $[PbSe_6]$ (рис. 1.a), на відміну симетричного розташування центрального атому у

структурі Tl_2Se (рис. 1.б). Фаза Tl_2S володіє шаруватою структурою, що відноситься до деформованою структурою типу анти- $CdCl_2$,

у якій з'єднані між собою гранями октаедри $[STl_6]$ формують паралельні шари (рис. 1.в).

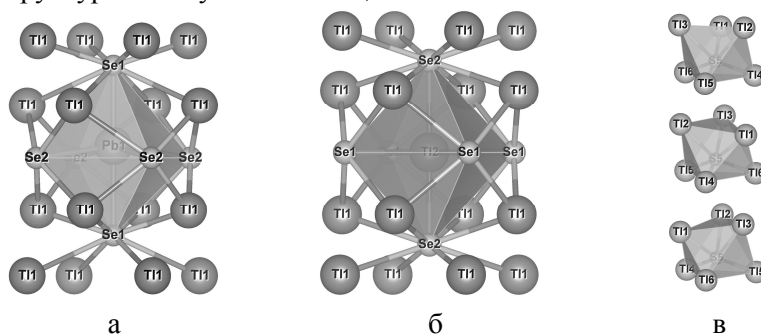


Рис. 1. Координаційні поліедри у структурах Tl_4PbSe_3 (а), Tl_2Se (б) та Tl_2S (в).

Таблиця 1. Кристалграфічні параметри сполук $Tl_2S(Se)$ та Tl_4PbSe_3

Фаза	ПГ	Z	Літературні	Експериментальні
Tl_2S	R3H	27	$a=12.200\text{\AA}$; $c=18.170\text{\AA}$ [13]	$a=12.147\text{\AA}$; $c=18.162\text{\AA}$; $c/a=1.495$
Tl_2Se	P4/ncc	10	$a=8.520\text{\AA}$; $c=12.680\text{\AA}$ [12]	$a=8.555\text{\AA}$; $c=12.580\text{\AA}$; $c/a=1.470$
Tl_4PbSe_3	P4/ncc	4	$a=8.534\text{\AA}$; $c=12.687\text{\AA}$ [6]	$a=8.511\text{\AA}$; $c=12.640\text{\AA}$; $c/a=1.485$

Близькість параметрів кристалічної ґратки фаз і подібність структурних мотивів вихідних сполук (табл.1) у поєднанні з високими значеннями функціональних параметрів обумовлюють доцільність дослідження фазових рівноваг на основі даних сполук з метою пошуку та встановлення меж граничних твердих розчинів у системі $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$.

Квазіпотрійна система $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ є вторинною системою потрійної взаємної системи $Tl_2S+PbSe \leftrightarrow Tl_2Se+PbS$ і обмежується перерізами Tl_2S-Tl_2Se , $Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ та $Tl_2S-Tl_4PbSe_3$ [15].

Перерізи Tl_2S-Tl_2Se і $Tl_2S-Tl_4PbSe_3$ відносяться до евтектичного типу, координати евтектичних точок: 73.5 мол.% Tl_2Se , 628 K [16] і 88 мол. % Tl_2S , 667 K [15] відповідно. Переріз $Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ характеризується необмеженою розчинністю компонентів у рідкій і твердій фазах [6].

За результатами фазового аналізу одержаних сплавів встановлено склад та межі областей граничних твердих розчинів у системі $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ (рис. 2). Найбільшою областю гомогенності володіє твердий розчин $Tl_{4-2x}Pb_{1-x}Se_{3-2x}$ ($x=0-1$) на основі вихідних селенідів, що розміщується вздовж сторони $Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ концентраційного трикутника і має протяжність 19:42 мол.% всередині системи (рис. 2).

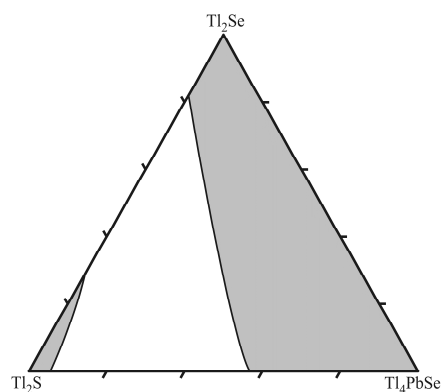


Рис. 2. Ізотермічний переріз (570K) системи $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$.

Використовуючи температури первинної кристалізації сплавів було досліджено та побудовано проекцію поверхні ліквідусу системи $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ (рис. 3).

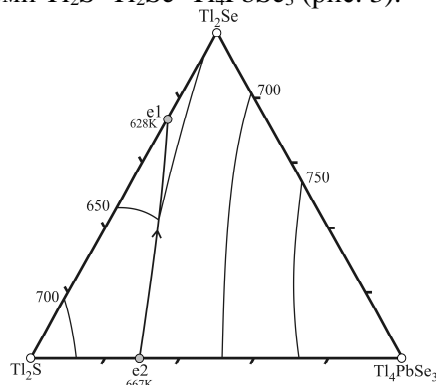


Рис. 3. Проекція поверхні ліквідусу системи $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$.

Ліквідус досліджуваної системи складається з двох полів первинної кристалізації кристалів на основі Tl_2S ($Tl_2S-e_1-e_2-Tl_2S$) та $Tl_{4-2x}Pb_{1-x}Se_{3-2x}$ ($Tl_4PbSe_3-e_2-e_1-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$), що перетинаються вздовж лінії моноваріантної евтектичної рівноваги e_2-e_1 (667–628 K).

Висновки

Методами ДТА, РФА та МСА досліджено фізико-хімічну взаємодію у квазіпотрійній системі $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$. Встановлено межі граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів та хід лінії моноваріантної рівноваги у досліджуваній системі.

Список використаних джерел

- Xinyi Chia, Ambrosi A., Sofer Z., Luxa J., Sedmidubský D., Pumera M. Anti-MoS₂ Nanostructures: Tl₂S and Its Electrochemical and Electronic Properties. *ACS Nano*. 2016, 10(1), 112–123.
- Ezema F.I., Ezugwu S.C., Asogwa P.U., Ekwealor A.B.C. Solid state properties and structural characterization of Sb₂S₃ and Tl₂S thin films. *J. Ovonic Research*. 2009, 5(5), 145–156.
- Popescu M.A. Non-Crystalline Chalcogenides. *Kluwer Academic Publishers: New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow*, 2002. P. 378.
- Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium(I) selenide-indium(III) selenide system *Thermochimica Acta*. 2012, 550, 1–4.
- Dzhafarov Ya.I., Babanly M.B. Tl₂S–Sb₂S₃–Bi₂S₃ Quasi-Ternary System *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009, 54(11), 1839–1843.
- Malakhovska-Rosokha T.O., Sabov M.Yu., Barchii I. E., Peresh E. Yu. Phase Equilibria in the Tl₂Se–PbSe System and Growth and Properties of Tl₄PbSe₃ Single Crystals. *Inorg. Mater.*, 2011, 47(7), 700–702.
- Самсонов Г.В. Дроздова С.В. Сульфиды. М.: *Металлургия*, 1972. С. 304.
- Оболончик В.А. Селениды. М.: *Металлургия*, 1972. С. 296.
- Kraus W., Nolze G. Powder cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns *J. Appl. Crystallogr.* 1996, 29(3), 301–303.
- 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.
- Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 1272–1276.
- Стасова М.М., Вайнштейн Б.К. Электронографическое определение структуры Tl₂Se. *Кристаллография*. 1950, 3(2), 141–147.
- Ман Л.И. Определение структуры Tl₂S методом дифракции электронов. *Кристаллография*. 1970, 15 (3), 471–476.
- Schewe I., Bottcher P., Schnering H.G. The crystal structure of Tl₅Te₃ and its relationship to the Cr₅B₃ type. *Z. Kristallogr.* 1989, 188, 287–298.
- Філеп М.Й., Барчій І.С., Сабов М.Ю. Взаємодія компонентів у тернарних взаємних системах $Tl_2S+PbSe \leftrightarrow Tl_2Se+PbS$ та $Tl_2S+PbTe \leftrightarrow Tl_2Te+PbS$. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2012, 1(27), 22–24.
- Асадов М.М., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Фазовые равновесия в системах Tl₂S–Tl₂Se и Tl₂S–Tl₂Te. *Неорг. матер.* 1977, 13(8), 1520–1521.

Стаття надійшла до редакції: 17.05.2017.

QUASITERNARY SYSTEM $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$

Filep M.J., Sabov M.Yu.

The physico-chemical interaction in the quasiternary system $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ was investigated by DTA, XRD and MSA methods. Established that in quasiternary system $Tl_2S-Tl_2Se-Tl_4PbSe_3$ at 570K exist two regions of solid solution based on Tl_2S and $Tl_{4-2x}Pb_{1-x}Se_{3-2x}$ ($x=0-1$) phases and one region of their co-crystallization. Based on the temperatures of the primary crystallization of alloys the projection of liquidus surface has been studied and built. Established that the fields of primary crystallization of Tl_2S and $Tl_{4-2x}Pb_{1-x}Se_{3-2x}$ phases are divided by the line of monovariant eutectic equilibria.