

УДК: 546.683.1+546.863+546.23+546.23

¹Сабов В.І., н.с.; ²Поторій М.В., д.х.н., проф.; ³Кітик І.В., д.ф.-м.н., проф.;
¹Філеп М.Й., к.х.н., н.с., ¹Погодін А.І., к.х.н., н.с., ²Сабов М.Ю., к.х.н., доц.

КВАЗІБІНАРНІ ПЕРЕРІЗИ В СИСТЕМІ Tl-Sb-P-Se

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ Фізики і хімії твердого тіла,
88000, м. Ужгород, вул. Волошина 54;

²ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Кафедра неорганічної хімії,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46;

³Faculty of Electrical Engineering, Czestochowa University Technology
e-mail: vitasabov@gmail.com

Вступ

Дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних системах є науковою основою оптимізації умов синтезу фаз, що в них реалізуються. Враховуючи вплив умов синтезу на фізичні параметри речовин, через склад, дефектність, тощо, вивчення особливостей фізико-хімічної взаємодії у складних системах є актуальним завданням неорганічного матеріалознавства.

Геометричною формою зображення четверних систем (у нашому випадку Tl-Sb-P-Se) є тетраедр, отже метод дослідження фазових рівноваг у ній є поліедрацією і виконується згідно загальноприйнятим правилам [1]. Однак, при наявності великої кількості фаз характер взаємодії значно ускладнюється і поліедрація є досить затратною, як стосовно часу, так і стосовно матеріалів. До того ж не всі області складних систем становлять науковий і практичний інтерес. Пріоритетним є дослідження фазових рівноваг в областях існування стабільних та перспективних з точки зору властивостей фаз.

Аналіз літературних даних показав, що система Tl-Sb-P-Se відноситься до систем із складною взаємодією. в якій реалізується значна кількість складних сполук. У даній системі існує 9 термічно стабільних сполук, існування яких достовірно підтверджено незалежно один від одного різними авторами. Серед них 3 бінарні: Tl₂Se, TlSe плавляться конгруентно при 661 К та 603 К [2-6] відповідно, та Sb₂Se₃, з температурою конгруентного плавлення 863 К [7-9].

На перерізі Tl₂Se-Sb₂Se₃ тернарної системи Tl-Sb-Se встановлено існування двох термічно стабільних сполук: TlSbSe₂ (T_{пл} = 748 К) та Tl₉SbSe₆ (T_{пл} = 743 К) [10-12]. В тернарній системі Tl-P-Se існують дві сполуки Tl₄P₂Se₆ (T_{пл} = 758 К) та Tl₃PSe₄ (T_{пл} = 738 К) з конгруентним характером плавлення [13-16].

Система Sb-P-Se характеризується наявністю стабільної фази Sb₄(P₂Se₆)₃ (T_{пл} = 652 К) [17].

У тетрарній системі Tl-Sb-P-Se утворюється сполука TlSbP₂Se₆ з конгруентним характером плавлення при 724 К [18,19], що відноситься до селеногіподифосфатів, які володіють цікавими фізичними характеристиками в інфрачервоній (ІЧ) спектральній області [20-22].

Враховуючи вищесказане, для дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії у системі Tl-Sb-P-Se, для початку, необхідно було встановити квазібінарні перерізи на основі тетрарної фази TlSbP₂Se₆, що і було метою даної роботи. Для досягнення цієї мети необхідно було провести як аналіз літературних даних, так і експериментальне дослідження із використанням методу Гюртлера [1].

При проведенні дослідження до уваги брались лише перераховані вище складні, термічно стабільні сполуки, що реалізуються у системі Tl-Sb-P-Se.

Таким чином за участю TlSbP₂Se₆ та складних сполук у системі можлива реалізація восьми квазібінарних перерізів (табл. 1).

Таблиця 1. Можливі квазібінарні перерізи за участю $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ та складних сполук у системі Tl-Sb-P-Se

№ з/п	Системи на основі $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$	Перетинаючі системи	Стехіометричні співвідношення компонентів у точках перетину
1	$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$	–	–
2	$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{-Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$	–	–
3	$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_3\text{PSe}_4$	–	–
4	$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_9\text{SbSe}_6$	$\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6\text{-TlSbSe}_2$	$2\text{TlSbP}_2\text{Se}_6:\text{Tl}_9\text{SbSe}_6$ $2\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6:3\text{TlSbSe}_2$
5	$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{-TlSbSe}_2$	$\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6\text{-Sb}_2\text{Se}_3$	$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6:3\text{TlSbSe}_2$ $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6:2\text{Sb}_2\text{Se}_3$
6	$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_2\text{Se}$	$\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6\text{-TlSbSe}_2$	$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6:2\text{Tl}_2\text{Se}$ $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6:\text{TlSbSe}_2$
7	$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{-TlSe}$	$\text{Tl}_3\text{PSe}_4\text{-Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$	$4\text{TlSbP}_2\text{Se}_6:2\text{TlSe}$ $2\text{Tl}_3\text{PSe}_4:\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$
8	$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{-Sb}_2\text{Se}_3$	$\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3\text{-TlSbSe}_2$	$3\text{TlSbP}_2\text{Se}_6:2\text{Sb}_2\text{Se}_3$ $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3:3\text{TlSbSe}_2$

Із восьми можливих квазібінарних систем на основі $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ лише три ($\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{-Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$, $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_3\text{PSe}_4$) не перетинають перерізи на основі стабільних сполук і є однозначно квазібінарними. Квазібінарність інших п'яти перерізів потребувала експериментального дослідження.

Експериментальна частина

Для експериментального встановлення квазібінарності систем необхідно було здійснити синтез та фазовий аналіз зразків, що відповідають точкам перетину відповідних перерізів. Молярні співвідношення відповідних компонентів представлені у табл.1. Синтез зразків здійснювали із відповідних, попередньо синтезованих складних сполук. Синтез вихідних компонентів здійснювали з елементарних речовин високої чистоти, талій (99.999 мас.%), стибій (99.9999 мас.%), фосфор (99.999 мас.%) та селен (99.999 мас.%), взятих у стехіометричному співвідношенні. Синтез проводився у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах у однозонних печах опору. У випадку сполук, що не містили фосфор вихідні компоненти попередньо сплавили у полум'ї газового пальника. Максимальна температура синтезу варіювалась від 653 К, для TlSe , до 913 К для Sb_2Se_3 і на 50 К перевищувала температури плавлення продуктів взаємодії. Оскільки температури плавлення TlSbSe_2 , Tl_9SbSe_6 ,

$\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, та Tl_3PSe_4 та $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ виявились близькими вони синтезувались разом при максимальній температурі 798 К. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 573 К протягом 5 діб. Ідентифікацію вихідних компонентів здійснювали методами диференціального термічного (ДТА) (хромель/алюмелева комбінована термопара, швидкість нагрівання та охолодження 600 К/год) та рентгенівського фазового (РФА) (дифрактометр ДРОН 4-07, випромінювання $\text{Cu K}\alpha$, швидкість сканування кута 2θ - 0.02 град., експозиція 0.5 с) аналізів. Результати ДТА та РФА добре узгоджувались із літературними даними.

Синтез зразків на перетині перерізів здійснювали у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Максимальна температура перевищувала приблизно на 50 К температуру плавлення найбільш тугоплавкого компоненту і становила 900 К. Відпал здійснювали при 573 К протягом 10 діб. Зразки загартовували в льодяну воду. Одержані зразки досліджували методами РФА.

Фазовий аналіз зразків, що лежать у точках перетину можливих квазібінарних перерізів підтвердив квазібінарність лише двох ($\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{-TlSbSe}_2$ та $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6\text{-Sb}_2\text{Se}_3$) із п'яти можливих систем за участю $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ (рис. 1).

За результатами проведеного дослідження також встановлено квазібінарність двох перерізів не на основі $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, а саме: $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6\text{-TlSbSe}_2$ та $\text{Tl}_3\text{PSe}_4\text{-Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$.

Узагальнення цих даних дало змогу встановити ряд квазіпотрійних систем (рис. 2).

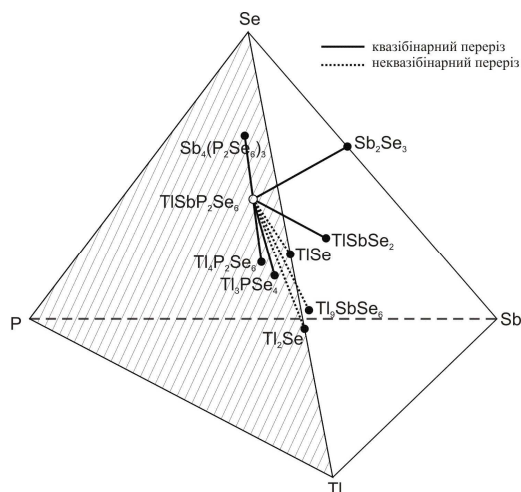


Рис. 1. Квазібінарні та політермічні перерізи системи Tl-Sb-P-Se на основі TlSbP₂Se₆ та термічно стабільних складних сполук.

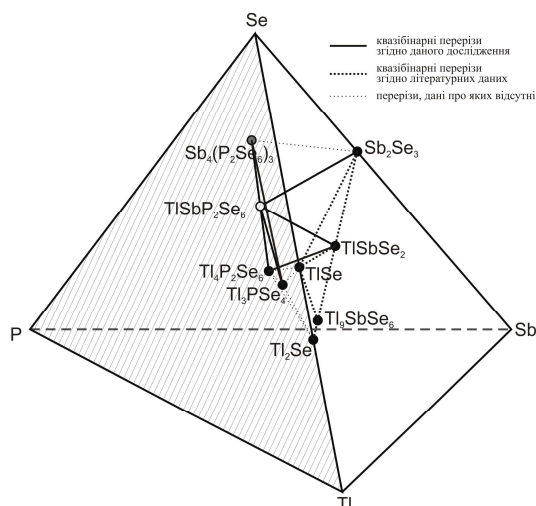


Рис. 2. Квазібінарні перерізи системи Tl-Sb-P-Se на основі термічно стабільних складних сполук.

До квазіпотрійних систем відносять системи сформовані трьома квазібінарними системами. За результатом аналізу одержаних та літературних даних щодо взаємодії у системі Tl-Sb-P-Se потрійні системи на основі складних сполук можна умовно поділити на утворені перерізами квазібінарність яких встановлена експериментально (TlSbP₂Se₆-TlSbSe₂-Sb₂Se₃ та TlSbP₂Se₆-Tl₄P₂Se₆-TlSbSe₂) та сформовані перерізами квазібінарність яких впливає із загальних правил поліедрації. Слід зауважити, що для останніх також необхідним є експериментальне підтвердження квазібінарності системоформуючих перерізів.

Список використаних джерел

1. Барчій І. Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги. Ужгород: Видавництво "Закарпаття", 2003. С. 212.
2. Morgant G., Legendre B., Meneglier-Lacordaire S., Soulean C. Le diagramme g'egnilibre entre phase du systeme thallium- selenium. Ralation avec les domaines d'existence de verres. *Ann. Chim. France.* 1981, 6(4), 315–326.
3. Туркина Е.Ю., Орлова Г.М. Уточнение диаграммы плавкости системы Tl-Se. *Журн. неорг. химии.* 1983, 28(5), 1351–1353.
4. Bratter P., Busse H., Scheiba M., Wobig D. Determination of the Tl-Se Phase Diagram in the range from 73 to 100 Atomic Percent Selenium. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge.* 1978, 110, 29–50.
5. Romermann F., Feutelais Y., Fries S.G., Blachnik R. Phase diagram experimental investigation and thermodynamic assessment of the thallium-selenium system. *Intermetallics.* 2000, 8, 53–65.
6. Kotkata M. F., Radwan M. M., Abdel-Rahman A. M. The structure of the binary chalcogenide crystalline Tl-Se system. *Acta Physica Hungarica.* 1990, 68, 149–158.
7. Ghosh, G. The Sb-Se (antimony-selenium) system. *Journal of Phase Equilibria.* 1993, 14(6), 753–763.
8. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе A^{IV}B^{VI}. М.: Наука, 1975. С. 96.
9. Wobst M. Verlauf der mischungslücken der binären systeme silber-tellur, indium-tellur, gallium-tellur, thallium-tellur und antimon-selen. *Scripta Metallurgica.* 1971, 5(7), 583–585.
10. Лазарев В.Г., Беруль С.И., Салов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах A^{IV}B^VC^{VI}. М.: Наука, 1982. С. 148.
11. Gäumann A., Bohac P. Das thermische Zustandsdiagramm Sb₂Se₃-Tl₂Se. *J. Less-Common Metals.* 1973, 31(2), 314–316.
12. Джафаров Я.И., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Системы Tl₂Se-Sb₂Se₃, TlSe-TlSbSe₂ (Tl₉SbSe₆). *Журн. неорг. химии.* 1998, 43(5), 858–860.
13. Гебеш В.Ю., Поторій М.В., Ворошилов Ю.В. Фазовые равновесия в системе Tl-P-Se. *Укр. хим. журнал.* 1993, 59(7), 173–175.
14. Ткаченко В.И., Новикова Л.Г., Ворошилов Ю.В. Термодинамические свойства и область гомогенности Tl₃PS₄ и Tl₃PSe₄. *Журн. физ. химии.* 1990, 64(4), 905–908.
15. Поторій М.В. Взаємодія в системах Cu (Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi)- P- S(Se): Дисертація на здобуття наукового ступеня док. хім. наук: 02.00.01, ЛДУ ім. Івана Франка. Львів, 1994.
16. Brockner W., Ohse L., Pätzmann U. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-

Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $Tl_4P_2Se_6$. *Z.Naturforsch.* 1985, 40a, 1248–1252.

17. Ruck M. Darstellung und Kristallstruktur der Hexaselenodiphosphate(IV) von Antimon und Bismut. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995, 621, 1344–1350.

18. Seidlmayer Stefan. Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. *PhD dis. Universität Regensburg. Regensburg*, 2009.

19. Сабов В.І., Погодін А.І., Поторій М.В., Сабов М.Ю. Вирощування монокристалів сполук $TlSbP_2Se_6$, $AgSbP_2Se_6$ та $AgBiP_2Se_6$. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія "Хімія"*. 2017, 1(37), 17–19.

20. Pfeiff R., Kniep R., Quaternary selenodiphosphates(IV): $M^I M^{III} [P_2Se_6]$, ($M^I = Cu, Ag$; $M^{III} = Cr, Al, Ga, In$). *J. Alloys Comp.* 1992, 186, 111–133.

21. Galdamez A., Manríquez V., Kasaneva J., Avila R.E. Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates: AMP_2Se_6 with $A = Cu, Ag$ and $M = Bi, Sb$. *Mater. Res. Bull.* 2003, 38, 1063–1072.

22. 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. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 3632–3644.

Стаття надійшла до редакції: 18.05.2018.

QUASIBINARY SECTIONS IN THE Tl–Sb–P–Se SYSTEM

Sabov V.I., Potorij M.B., Kityk I.V., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu.

The purpose of this work was to establish quasibinary cross sections based on the $TlSbP_2Se_6$ quaternary phase, in order to study the nature of the physico-chemical interaction in the system Tl–Sb–P–Se. To achieve this, it was necessary to conduct both analysis of literary data and to provide an experimental research using the Güttler method. In the course of the study, only the above complex, thermally stable compounds, which are implemented in the system Tl–Sb–P–Se, were taken into consideration. Thus, with the participation of $TlSbP_2Se_6$ and complex compounds in the system, formation of eight quasi-binary systems is possible. Only three ($TlSbP_2Se_6$ – $Tl_4P_2Se_6$, $TlSbP_2Se_6$ – $Sb_4(P_2Se_6)_3$, $TlSbP_2Se_6$ – Tl_3PSe_4) of eight possible quasibinary systems based on $TlSbP_2Se_6$ do not cross the cross-sections based on stable compounds and are quasibinary according to polyhedration rules. The quasibinary of the other five sections required an experimental study. For this, it was necessary to carry out synthesis and phase analysis of samples corresponding to the intersection points of the corresponding sections. The synthesis of samples was performed in vacuumed to 0.13 Pa quartz ampoules. The maximum temperature exceeded about for 50 K the melting point of the most refractory component and amounted to 900 K. Annealing was carried out at 573 K for 10 days. The samples were hardened to ice water. The obtained samples were investigated by X-ray powder diffraction (XRD).

The phase analysis of samples lying at the points of intersection of possible quasibinary cross sections confirmed the quasibinary of only two ($TlSbP_2Se_6$ – $TlSbSe_2$ and $TlSbP_2Se_6$ – Sb_2Se_3) from five possible systems involving $TlSbP_2Se_6$. Additionally the quasibinary of $Tl_4P_2Se_6$ – $TlSbSe_2$ and Tl_3PSe_4 – $Sb_4(P_2Se_6)$ was established. The generalization of these data made it possible to establish a number of quasi-ternary systems. To quasiternary systems refer to systems formed by three quasibinary systems. Based on obtained and literature data analysis on the interaction in Tl–Sb–P–Se system quasiternary systems based on complex compounds can be divided into formed by quasibinary sections of which were established experimentally ($TlSbP_2Se_6$ – $TlSbSe_2$ – Sb_2Se_3 and $TlSbP_2Se_6$ – $Tl_4P_2Se_6$ – $TlSbSe_2$) and formed by sections the quasibinary of which follows from the general rules of polyhedration. It should be noted that for the latter it is also necessary to experimentally confirm the quasibinary of the system-forming cross-sections.

Keywords: Physico-chemical interaction; Quasibinary system; X-ray powder diffraction; Quasi-ternary system.