

УДК 546.683.1'863'23:(543.442.2+543.572.3)

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

УТВОРЕННЯ ТЕРНАРНОЇ СПОЛУКИ $TlSb_3Se_5$ НА КВАЗІБІНАРНОМУ ПЕРЕРІЗІ $Tl_2Se-Sb_2Se_3$

¹Кафедра неорганічної хімії, ²НДІ Фізики і хімії твердого тіла,
^{1,2}ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна 46, 88000 Ужгород,
³Інститут електронної фізики НАНУ, вул. Університетська 21, м. Ужгород 88017,
e-mail: wolfram3d@i.ua

Вступ

Потреба наукоємних технологій у матеріалах з покращеними властивостями стимулює пошук нових фаз (індивідуальних сполук, твердих розчинів та евтектичних композицій на їх основі), які можуть мати вищі експлуатаційні показники порівняно з використовуваними на практиці. Відомо, що сполуки Tl_9SbSe_6 і $TlSbSe_2$, які утворюються в системі $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ [1], мають перспективні фото- та термоелектричні властивості [2-5]. На зазначеному квазібінарному перерізі, крім названих тернарних селенідів, також утворюється індивідуальна сполука складу $TlSb_3Se_5$ [1]. Однак відомості стосовно її існування суперечливі. Відмітимо, що в літературних джерелах не представлено опису властивостей зразків $TlSb_3Se_5$. Враховуючи перспективність вже досліджених матеріалів на основі проміжних фаз системи $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ [2-5], а також наявність відомостей про існування сульфурвмісного аналога $TlSb_3S_5$ [6], можна стверджувати про актуальність синтезу та експериментального підтвердження утворення індивідуальної сполуки складу $TlSb_3Se_5$.

Оглядова частина

Фазові рівноваги в системі $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ досліджувались у роботах [1, 7-12].

За даними [7] на квазібінарному перерізі $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ утворюються три проміжні фази: Tl_9SbSe_6 та $TlSbSe_2$ – плавляться конгруентно при 743 і 748 К відповідно, а також сполука Tl_5SbSe_4 , яка

перитектично розкладається при 628 К. Сполука Tl_9SbSe_6 з талій (I) селенідом утворює неперервний ряд твердих розчинів. Про існування сполуки складу $TlSb_3Se_5$ у роботі [7] не згадується.

Авторами [8] при дослідженні системи $(Tl_2Se)_{3x}-(Sb_2Se_3)_{1-x}$ методами ДТА та РФА зафіксовано сполуки Tl_9SbSe_6 , $TlSbSe_2$ і $TlSb_3Se_5$ (виявлена вперше). Із них тільки Tl_9SbSe_6 плавиться конгруентно (629 К), решта – інконгруентно (при 723 та 743 К відповідно). Індивідуальної фази складу Tl_5SbSe_4 не виявлено. Селенід $TlSbSe_2$ зазнає поліморфне перетворення при 658 К. Відзначимо, що згідно з цими даними $TlSb_3Se_5$ утворюється за перитектичною реакцією при 743 К внаслідок взаємодії розплаву з фазою на основі Sb_2Se_3 . Аналогічна характеристика наведених фаз зазначеного перерізу представлена в [9].

Згідно з [10], на перерізі $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ утворюються чотири проміжні тернарні сполуки: Tl_9SbSe_6 та $TlSbSe_2$, що плавляться конгруентно при 740 і 750 К відповідно, а також Tl_5SbSe_4 та $TlSb_3Se_5$, які утворюються за перитектичними реакціями при 625 і 740 К відповідно. Для тернарного селеніду $TlSbSe_2$ характерний поліморфізм при 665 К.

Дещо відмінні результати наведено в роботах [11-12]. У системі $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ виявлено чотири сполуки: Tl_9SbSe_6 , Tl_3SbSe_3 (нова фаза), $TlSbSe_2$ і $TlSb_3Se_5$. Конгруентно плавляться тільки дві з них: Tl_9SbSe_6 (725 К) та $TlSbSe_2$ (730 К). Решта тернарних фаз має плавиться інконгруентно: Tl_3SbSe_3 при 625 К, а $TlSb_3Se_5$ при 725 К. Для проміжних сполук Tl_3SbSe_3 і $TlSbSe_2$ виявлено поліморфні перетворення при 575 та 665 К відповідно. У

зазначених роботах фази складу Tl_5SbSe_4 не виявлено.

Згідно з останніми на даний час відомостями [1], на перерізі $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ існують чотири проміжні індивідуальні сполуки: Tl_9SbSe_6 , $Tl_{26}Sb_4Se_{19}$ (нова фаза), $TlSbSe_2$ і $TlSb_3Se_5$. Конгруентний характер плавлення мають Tl_9SbSe_6 (730 K) та $TlSbSe_2$ (727.6 K). За перитектичними реакціями утворюються $Tl_{26}Sb_4Se_{19}$ (650.1 K) і $TlSb_3Se_5$ (722.4 K). Фази $Tl_{26}Sb_4Se_{19}$ та $TlSbSe_2$ мають поліморфні перетворення при 570 і 669.7 K відповідно.

Підсумовуючи оглядову частину відзначимо, що індивідуальну сполуку складу $TlSb_3Se_5$ виявлено не у всіх роботах. Також є протиріччя стосовно температури її інконгруентного розкладу. Таким чином, існує потреба в підтвердженні формування $TlSb_3Se_5$ на перерізі $Tl_2Se-Sb_2Se_3$, а також в уточненні температури її утворення.

Експериментальна частина та її результати

Сплави на перерізі одержували шляхом сплавлення необхідних кількостей бінарних талій (I) і стибій (III) селенідів прямим однотемпературним методом у вакуумованих кварцових ампулах. Склад сплавів відповідав індивідуальним фазам $TlSbSe_2$, $TlSb_3Se_5$ і Sb_2Se_3 . Крім того синтезували та аналізували два проміжні зразки $(Tl_2Se)_{0.43}(Sb_2Se_3)_{0.57}$ і $(Tl_2Se)_{0.18}(Sb_2Se_3)_{0.82}$, які знаходяться на

часткових перерізах $TlSbSe_2-TlSb_3Se_5$ та $TlSb_3Se_5-Sb_2Se_3$. Співставлення характерних рефлексів зазначених зразків могло слугувати підтвердженням існування в даній системі фази на основі $TlSb_3Se_5$. Максимальна температура синтезу складала 950 K. Для приведення сплавів у рівноважний стан здійснювали гомогенізуючий відпал протягом 290 годин при температурі 423 K із наступним їх загартуванням.

Одержані сплави аналізували методами РФА та ДТА. РФА проводили методом порошку на дифрактометрі ДРОН-4.07 (CuK α -випромінювання, Ni-фільтр, $\lambda=0.1542$ нм) [13]. ДТА здійснювали за методикою [14], температуру реєстрували хромель-алюмелевою термопарою з точністю ± 5 K.

Дифрактограми всіх одержаних сплавів, а також отримані з літературних даних [15, 16], наведено на рис. 1. Основні рефлекси зразків порівнювали між собою, використовуючи програму PowderCell 2.0 [17]. На цій підставі робили висновок про існування сполуки $TlSb_3Se_5$, яка, у випадку своєї індивідуальності, повинна мати відмінний від решти фаз набір рефлексів.

Як видно з рис. 1, сплав складу $TlSb_3Se_5$ має низку рефлексів, які не спостерігаються для вихідних компонентів $TlSbSe_2$ і Sb_2Se_3 . Індексуювання здійснювали по 21 основному рефлексу максимальної інтенсивності. Кути 2θ та найбільш ймовірні фази, яким належить даний рефлекс, наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Значення кутів 2θ для рефлексів максимальної інтенсивності та фази, яким вони можуть належати

2θ	Фаза	2θ	Фаза	2θ	Фаза
20,25	$TlSb_3Se_5$	28,45	Sb_2Se_3	32,21	Sb_2Se_3
22,83	$TlSb_3Se_5$	29,06	$TlSb_3Se_5$	33,61	$TlSb_3Se_5$
23,21	$TlSb_3Se_5$	29,40	$TlSb_3Se_5$	34,33	Sb_2Se_3
23,86	Sb_2Se_3	30,08	$TlSbSe_2$	37,22	$TlSbSe_2$
24,61	$TlSbSe_2$	30,54	Sb_2Se_3	39,57	$TlSbSe_2$
25,30	$TlSb_3Se_5$	31,14	Sb_2Se_3	39,88	$TlSb_3Se_5$
27,39	Sb_2Se_3	31,75	$TlSb_3Se_5$	43,33	$TlSb_3Se_5$

В результаті виявлено 10 рефлексів високої інтенсивності, які не спостерігаються для вихідних компонентів $TlSbSe_2$ і Sb_2Se_3 .

Таким чином, за цим показником сплав складу $TlSb_3Se_5$ можна вважати індивідуальною фазою.

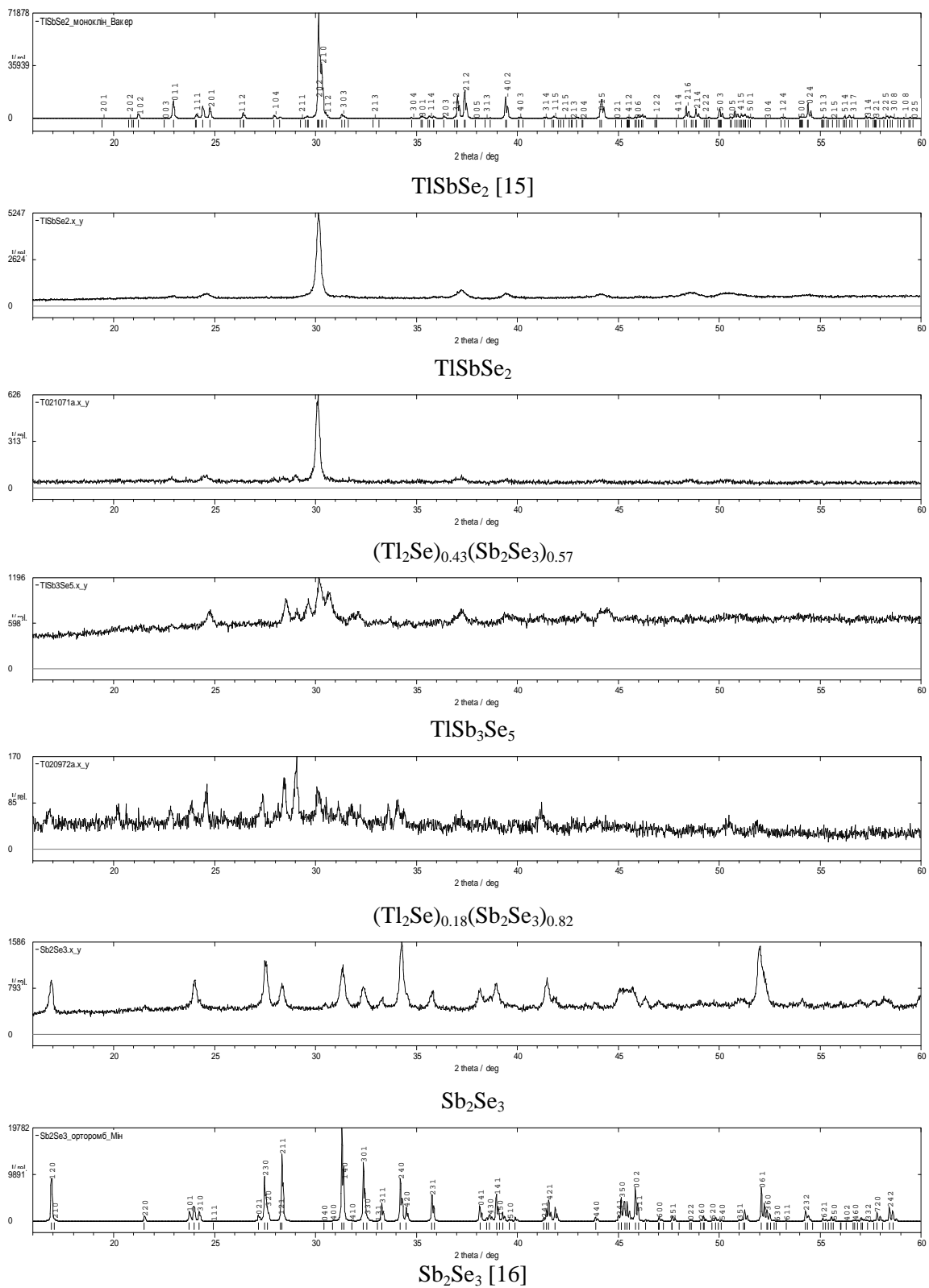


Рис. 1. Дифрактограми вихідних сполук перерізу TlSbSe₂–Sb₂Se₃ (за літературними [15, 16] та експериментальними даними), а також проміжних сплавів (Tl₂Se)_{0.43}(Sb₂Se₃)_{0.57}, TlSb₃Se₅ і (Tl₂Se)_{0.18}(Sb₂Se₃)_{0.82}.

Оскільки, в літературних джерелах вказується на інконгруентний характер плавлення TlSb_3Se_5 , здійснено термографічне дослідження зразка зазначеного складу (рис. 2).

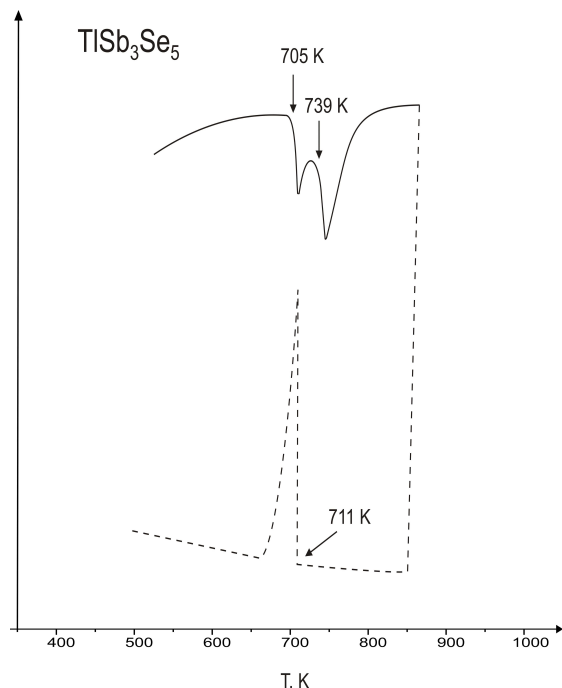


Рис. 2. Термограма сплаву TlSb_3Se_5 .

Виявлено, що на кривій нагрівання сплаву TlSb_3Se_5 спостерігаються два ендотермічні ефекти при 705 і 739 К. Перший із них можна віднести до перитектичного розкладу за реакцією $\text{TlSb}_3\text{Se}_5 \rightarrow \text{L} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$. При температурі 739 К кристаліти на основі фази Sb_2Se_3 повністю переходять у розплав.

Проведені дослідження дозволили підтвердити існування індивідуальної сполуки TlSb_3Se_5 , яка плавиться інконгруентно. Отримані результати слугують передумовою для вивчення її кристалічної структури та термоелектричних властивостей, а також дозволять з вищою точністю досліджувати фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{SnSe}_2\text{-TlSbSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ [18].

Список використаних джерел

1. Mucha I. Reinvestigation of phase equilibria in the thallium (I) selenide-antimony (III) selenide system *Thermochim. Acta.* 2013, 563, 6-11.
2. Wolfing B., Kloc C., Ramirez A., Bucher E. Thermoelectric properties of the compounds $\text{Tl}_9\text{-X-Q}_6$

(X= antimony, bismuth; Q=selenium, tellurium). *18th International Conference on Thermoelectrics. Baltimore, MD, USA.* 1999, P. 546-549.

3. Gitsu D.V., Grincheshen I.N., Popovich N.S. Dependence of Electrophysical Parameters of TlSbSe_2 . *Phys. Stat. Sol.* 1982, 72, 113-116.
4. Гринчешен И.Н., Попович Н.С. Особенности фотоэлектрических свойств барьерных структурных на основе кристаллов TlSbSe_2 . *Физика и техника полупроводников.* 1985, 19(2), 230-233.
5. 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, 91(11), 664-668.
6. Gostojic M.; Nowacki W.; Engel P. The crystal structure of synthetic TlSb_3S_5 . *Zeitschrift fuer Kristallographie.* 1982, 159, P. 217-224.
7. Gäumann A., Bohac P. Das thermische rustand-diagramm $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Tl}_2\text{Se}$. *Less-Common Metals.* 1973, 31(2) P. 314-316.
8. Ботгрос И.В., Збигли К.Р., Станчу А.В., Степанов Г.И., Чабан А.Г., Чумак Г.Д. Система $(\text{Tl}_2\text{Se})_{3x}\text{-(Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$. *Неорган. материалы.* 1975, 11(11), 1935.
9. Готько Н.П., Кириленко В.В., Чурбаков В.Ф., Щелоков Р.Н. Система Tl-Sb-Se . *Неорган. материалы.* 1986, 22(9), 1438-1447.
10. Babanly M.B., Dzhafarov Ya.I., Kuliev A.A. Phase equilibrium and thermodynamic properties of the thallium-antimony-selenium system. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1987, 61, P. 2599-2604.
11. Джафаров Я.И., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Системы $\text{Tl}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$, TlSe-TlSbSe_2 (Tl_9SbSe_6). *Журн. неорг. химии.* 1998, 43(5), 858-860.
12. Jafarov Y.I., Mirzoeva A.M., Babanly M.B. Reciprocal System $3\text{Tl}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow 3\text{Tl}_2\text{Se} + \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Rus. Journ. Inorg. Chem.* 2008, 53(1) P. 153-159.
13. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1991, С. 256.
14. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара: СамВен, 1996, С. 270.
15. Wacker K., Salk M., Decker-Schultheiss G., Keller E. Die Kristallstruktur der geordneten Phase der Verbindung TlSbSe_2 . *ZAACA.* 1991, 606, P. 51-58.
16. 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 antimonelite. *Chinese Science Bulletin.* 1998, 43(5), P. 413-416.
17. Nolze G. POWDERCELL 2.0 for Windows. *Powder Diffr.* 1998, 13(4), P. 255-259.
18. Тацькар А.Р., Козьма А.А., Барчій І.Є., Соломон А.М., Рекіта В.В. Тріангуляція квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$. *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія.* 2013, 29(1), 14-19.

Стаття надійшла до редакції: 14.10.2014.

**FORMATION THE TERNARY COMPOUND $TlSb_3Se_5$
IN THE QUASIBINARY SYSTEM $Tl_2Se-Sb_2Se_3$**

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

The literature data concerning formation of the compound Tl_3SbSe_5 on the quasibinary section $Tl_2Se - Sb_2Se_3$ was searched. Materials from this cross section have improved thermoelectric properties. Therefore, planned to investigate $TlSb_3Se_5$ as analog of already existing $TlSb_3S_5$. It was established that its formation is controversial according to literature information. There was conducted the number of experiments in order to confirm the existence of this compound. The temperature of melting and the temperature of peritectic decomposition were fixed by using DTA analysis of series of alloys on the section $TlSbSe_2 - Sb_2Se_3$. It was revealed that $TlSb_3Se_5$ melts incongruently. On the basis of X-ray analysis $TlSb_3Se_5$ compound has its own set of reflexes which serves as proof of identity. The results allow us to learn balance in quasiternary system $SnSe_2-TlSbSe_2-Sb_2Se_3$ with higher accuracy and with greater probability to predict the crystal structure and thermoelectric properties of compounds in this system.