

УДК 546.683+546.817+546.221+546.23+544.015.3

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

КВАЗИПОТРІЙНА СИСТЕМА PbS–PbSe–Tl₄PbSe₃*ДВНЗ «Ужгородський національний університет», хімічний факультет,
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000, e-mail: mfilep23@gmail.com*

Невпинне зростання вимог, щодо функціональних параметрів робочих елементів обумовлює пошук нових матеріалів, що нерозривно пов'язано із збільшення їх компонентного складу. Це у свою чергу зумовлює дослідження фізико-хімічної взаємодії у багатокомпонентних системах з метою пошуку областей твердих розчинів та нонваріантних точок.

Бінарні і тернарні халькогеніди р-металів є перспективними об'єктами в якості робочих елементів оптичної (лазерної, нелінійної, ІЧ) та термоелектричної технології [1-3]. Тому дослідження систем за їх участю є актуальним. Взаємна система $Tl_2S+PbSe \leftrightarrow Tl_2Se+PbS$ характеризується наявністю як класичних (PbS, PbSe [1]), так і перспективних функціональних (Tl₄PbSe₃ [2, 4]) матеріалів та поділяється квазібінарними перерізами на три вторинні квазіпотрійні системи: Tl₂S–Tl₂Se–Tl₄PbSe₃, Tl₂S–Tl₄PbSe₃–PbS, PbS–PbSe–Tl₄PbSe₃ [5]. З огляду на це, метою даної роботи є дослідження фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі PbS–PbSe–Tl₄PbSe₃, встановлення областей гомогенності вихідних бінарних і тернарних фази та координат нонваріантних точок.

Експериментальна частина

Бінарні селеніди Tl₂Se, PbSe та сульфід PbS одержували сплавленням елементарних компонентів (чистота не менше 99.99 мас.%) у вакуумованих (10⁻³ Па) кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу становила 710 (Tl₂Se) та 1400 (PbS(Se)) К відповідно.

У випадку PbS та PbSe для попередження різкого зростання тиску в ампулах, взаємодію проводили ступінчасто: нагрів до 673 К (витримка 12 год) та підняття температури до 1400 К (витримка 12 год).

Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 450 К протягом 72 год.

Синтез тернарної фази Tl₄PbSe₃ проводили сплавленням попередньо одержаних бінарних селенідів Tl₂Se і PbSe у молярному співвідношенні 2:1. Синтез проводили у вакуумованих до 10⁻³ Па кварцових ампулах прямим одотемпературним методом. Витримка при максимальній температурі синтезу 913 К становила 24 год, а при температурі гомогенізуючого відпалу 473 К – 168 год.

Синтез сплавів системи PbS–PbSe–Tl₄PbSe₃ здійснювали із попередньо синтезованих бінарних та тернарної сполук прямим одотемпературним методом. Максимальна температура синтезу становила 1153 К з витримкою зразків при даній температурі протягом 24 год. Гомогенізуючий відпал сплавів проводився протягом 168 год при температурі 573 К. Всі сплави загартовувались на повітрі.

Ідентифікацію вихідних бінарних і тернарних фаз та дослідження сплавів на їх основі проводили методами диференційного термічного (ДТА), рентгенівського фазового (РФА) та мікроструктурного (МСА) аналізів.

Дифрактограми досліджуваних зразків отримували за допомогою дифрактометра ДРОН-4.07 (CuK_α-випромінювання, Ni-фільтр, діапазон сканування кутів 5° ≤ 2Θ ≤ 60° із кроком Δ2Θ = 0.02° та експозицією 0.5 с). Для обробки даних досліджень методом РФА використовувались програми PowderCell2.4 [6], Expro2014 [7] та VESTA [8].

Запис термограм проводили на обладнанні, що складається з двокоординатного самописця ПДА-01 та програмованого нагрівача РИФ-101 (швидкість нагріву 8 Кхв⁻¹). Контроль температури здійснювали за допомогою комбінованої хромель-алюмелевої термопари з точністю реєстрації температури а ± 5 К.

Мікроструктурне дослідження поверхні попередньо підготовлених зразків проводили на металографічному мікроскопі Ломо Метам Р-1.

Результати та їх обговорення

Результати дослідження сполук Tl_2Se та Tl_4PbSe_3 методом ДТА вказують на конгруентний характер плавлення даних фаз та добре узгоджується з літературними даними [3, 4]. Висока температура плавлення сполук PbS та $PbSe$ унеможливило їх дослідження методом ДТА на наявному обладнанні.

За результатами РФА встановлено, що бінарні халькогеніди PbS та $PbSe$ кристалізуються у кубічній сингонії ПГ $Fm\bar{3}m$ з параметрами кристалічної ґратки $a=5.913 \text{ \AA}$ та $a=6.123 \text{ \AA}$ відповідно. Селеніди Tl_2Se та Tl_4PbSe_3 кристалізуються у тетрагональній сингонії, ПГ $P4/ncc$ з параметрами кристалічної ґратки: $a=8.555 \text{ \AA}$; $c=12.580 \text{ \AA}$ та $a=8.511 \text{ \AA}$; $c=12.640 \text{ \AA}$ відповідно.

Співставлення експериментальних та розрахованих за літературними даними [1,3,4] кристалографічних параметрів вказує на те, що отримані сполуки є індивідуальними фазами.

Квазипотрійна система $PbS-PbSe-Tl_4PbSe_3$ обмежується двома перерізами $PbS-$

Tl_4PbSe_3 [5] і $PbSe-Tl_4PbSe_3$ [4] евтектичного типу та перерізом $PbS-PbSe$, що характеризується необмеженою розчинністю в рідкій та твердій фазах [9]. Координати нонваріантних евтектичних точок на перерізах $PbS-Tl_4PbSe_3$ і $PbSe-Tl_4PbSe_3$ становлять 5 мол.% PbS , 793 К [5] та 25 мол.% $PbSe$, 800 К [4], відповідно. Координата точки мінімуму на кривих ліквідусу та солідусу у системі $PbS-PbSe$ становлять: 59 мол.% $PbSe$, 1334 К [9].

Дослідження сплавів методами РФА та МСА дало можливість встановити фазовий склад та межі областей вихідних компонентів у системі $PbS-PbSe-Tl_4PbSe_3$. Встановлено, що, найбільшою областю гомогенності володіє твердий розчин PbS_xSe_{1-x} ($x=0-1$) на основі вихідних бінарних халькогенідів пловбу, який розміщується вздовж сторони $PbS-PbSe$ концентраційного трикутника і має протяжність ≈ 10 мол.% всередині квазіпотрійної системи (рис.1 а).

Область граничних твердих розчинів на основі тернарного селеніду Tl_4PbSe_3 становить 2 мол.% вздовж перерізу $PbS-Tl_4PbSe_3$ та 7 мол.% вздовж перерізу $PbSe-Tl_4PbSe_3$.

За результатами досліджень методом ДТА використовуючи температури первинної кристалізації сплавів шляхом математичного моделювання [10] було вивчено та побудовано проекцію поверхні ліквідусу системи $PbS-PbSe-Tl_4PbSe_3$ (рис. 1 б).

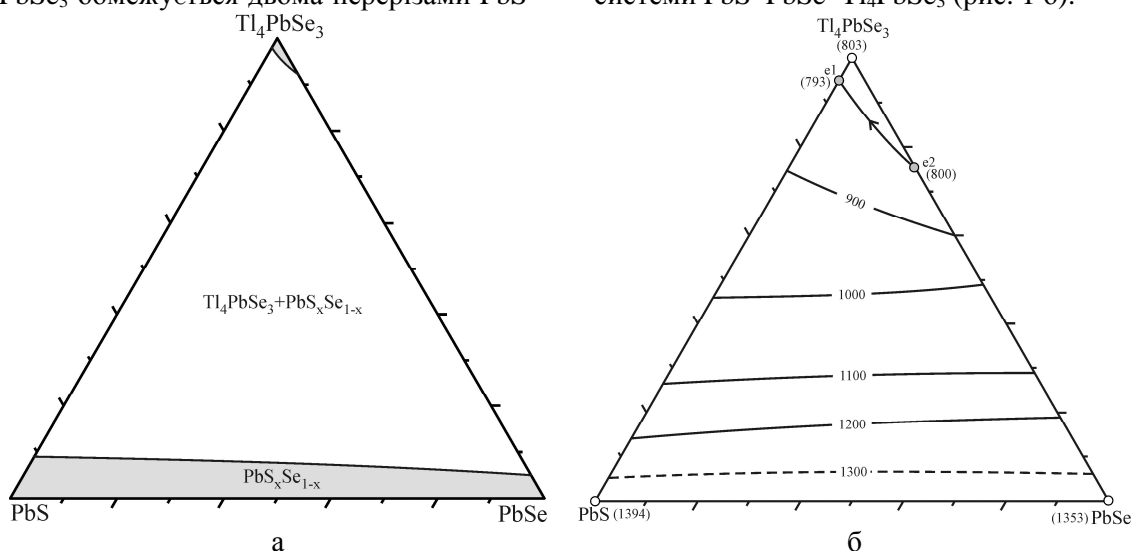


Рис. 1. Ізотермічний переріз (а) та проекція поверхні ліквідусу (б) системи $PbS-PbSe-Tl_4PbSe_3$.

Ліквідус досліджуваної системи складається з двох полів первинної кристалізації кристалів на основі Tl_4PbSe_3

($Tl_4PbSe_3-e2-e1-Tl_4PbSe_3$) та PbS_xSe_{1-x} ($PbS-e1-e2-PbSe-PbS$), що перетинаються вздовж

лінії моноваріантної евтектичної рівноваги e2–e1 (800–793K).

Висновки

Методами ДТА, РФА та МСА вперше досліджено фізико-хімічну взаємодію у квазіпотрійній системі PbS–PbSe–Tl₄PbSe₃. Встановлено межі граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Найбільшою областю гомогенності володіє твердий розчин PbS_xSe_{1-x} (x=0–1). Встановлено, що досліджувана система характеризується проходженням моноваріантної евтектичної рівноваги e2–e1 (800–793 K).

Список використаних джерел

1. Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение. Санкт-Петербург: *Технолит*, 2008. С. 240.
2. Plucinski K.J., Sabov M., Fedorchuk A.O., Barchiy I., Lakshminarayana G., Filep M. UV laser induced second order optical effects in the Tl₄PbTe₃, Tl₄SnSe₃ and Tl₄PbSe₃ single crystals. *Opt. Quant. Electron*, 2015, 47(2), 185–192.

3. Popescu M.A. Non-Crystalline Chalcogenides. *Kluwer Academic Publishers: New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow*, 2002. P. 378.
4. 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.
5. Філеп М.Й., Барчій І.Є., Сабов М.Ю. Взаємодія компонентів у тернарних взаємних системах Tl₂S+PbSe↔Tl₂Se+PbS та Tl₂S+PbTe↔Tl₂Te+PbS. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія "Хімія"*. 2012, 1(27), 22–24.
6. 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.
7. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Cryst.* 2013, 46, 1231–1235.
8. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 1272–1276.
9. Volykhov A.A., Yashina L.V., Shtanov V.I. Phase Relations in Pseudobinary Systems of Germanium, Tin, and Lead Chalcogenides. *Inorg. Mater.*, 2006, 42(6), 596–604
10. Барчій І.Є. Математичне моделювання фазових рівноваг у квазітернарній системі Tl₂S–Tl₂Se–Tl₅Se₂I. *Укр. хім. журн.* 2001, 67(11), 18–23.

Стаття надійшла до редакції: 16.05.2018.

QUASITERNARY SYSTEM PbS–PbSe–Tl₄PbSe₃

Filep M.J., Sabov M.Yu.

Binary and complex chalcogenides of p-elements are perspective objects as a functional materials in the optics and thermoelectric technologies. To the investigation of the physico-chemical interaction between them its devoted a considerable amount of work. That's why the study of new systems based on the known binary and ternary chalcogenides are actual.

The initial compounds of the quasiternary PbS–PbSe–Tl₄PbSe₃ system had close lattice parameters (for PbS and PbSe compounds), similar structural motives ([PbS₆(Se₆)] octahedrons). Combination of structural similarity with high functional parameters determine the practicality of the investigation of the phase equilibria in the PbS–PbSe–Tl₄PbSe₃ system.

The aim of the work is the study of the physico-chemical interaction system PbS–PbSe–Tl₄PbSe₃ determination of the coordinates of invariant points and monovariant lines courses, the homogeneity regions of the initial binary and ternary phases.

Using the differential thermal (DTA) and X-ray diffraction (XRD) analyzes the pre-synthesized compounds Tl₂Se, PbS, PbSe, Tl₄PbSe₃ were identified. Established that the obtained compounds are individual phases.

Based on the results of the DTA, XRD and microstructural analysis (MSA) the physico-chemical interaction in the quasiternary system PbS–PbSe–Tl₄PbSe₃ were investigated. Established that in quasiternary system PbS–PbSe–Tl₄PbSe₃ at 573K exist two regions of solid solution based on Tl₄PbSe₃ and PbS_xSe_{1-x} (x=0–1) phases and one region of their co-crystallization. The widest range of homogeneity has a solid solution PbS_xSe_{1-x} (x=0–1) based on the initial binary lead chalcogenides. The PbS_xSe_{1-x} (x=0–1) solid solution occupies all section PbS–PbSe and extends to 10 mol. % into the system PbS–PbSe–Tl₄PbSe₃. The solid solution based on Tl₄PbSe₃ occupies the edge of the PbS–PbSe–Tl₄PbSe₃ concentration triangle. The width of the solid solution based on Tl₄PbSe₃ does not exceed 2 mol.% along the PbS–Tl₄PbSe₃ section and 7 mol.% in the PbSe–Tl₄PbSe₃.

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 Tl₄PbSe₃ and PbS_xSe_{1-x} (x=0–1) phases are divided by the line of monovariant eutectic equilibria e₂–e₁ (800–793K).

Key words: Chalcogenides; Thermal analysis; X-ray diffraction; Solid solutions; Isothermal section; Projection of liquidus surface.