

УДК: 546.683.1+546.863+546.18+546.23

¹Сабов В.І., н.с.; ²Поторій М.В., д.х.н., проф.; ³П'ясецькі М., д.ф.-м.н., проф.;
⁴Федорчук А.О., д.х.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.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$

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;

³Університет ім. Яна Длугоша, кафедра теоретичної фізики,
42200, Ченстохова, вул. Армії Крайової 13/15, Польща

⁴Національний університет ветеринарної медицини та біотехнології
ім.С.З. Гжицького, кафедра біологічної та загальної хімії, вул.Пекарська 50, м.Львів,
79010, Україна
e-mail: vitasabov@gmail.com

Сполуки типу $M_2P_2X_6$ на основі халькогенгіпофосфатів (де М – Mn, Fe, Co, Ni, Cd, V, Mg, Pb, Hg, Sn; X – S, Se), характеризуються різноманітними фізичними (сегнето-, п'єзо-, піроелектричні, термоелектричні, тощо) властивостями, що робить їх потенційно цікавими об'єктами оптоелектроніки, напівпровідникової техніки в цілому [1]. Спільним для них є $[P_2Se_6]^{4-}$ структурний мотив, а також шарувата 2D структура. Наявність її стимулювало в останні рік-два дослідження халькогенгіподифосфатів у якості робочих елементів для спінтроніки [2]. Слід відмітити, що до сімейства халькогенгіподифосфатів окрім тернарних, належать тетрарні фази загальної формули $M(I)M(III)P_2S_6(Se_6)$, з тими самими структурними особливостями, що у тернарних. Враховуючи більшу варіативність по складу тетрарних представників слід також очікувати у них більш широкий спектр цікавих фізичних властивостей.

Разом з тим, незважаючи на значну кількість відомих халькогенгіпофосфатів, дані щодо умов їх формування та термодинамічної стабільності обмежені. Не є виключенням в цьому аспекті як $Tl_4P_2Se_6$ так і $TlSbP_2Se_6$. Згідно літературних даних $Tl_4P_2Se_6$ кристалізується у моноклінній сингонії, просторова група $P2_1/c$, з

параметрами решітки $a = 1.2216(5)$ нм, $b = 0.9038(3)$ нм, $c = 1.2300(5)$ нм, $\beta = 98.9(1)^\circ$ та плавиться конгруентно [3]. $TlSbP_2Se_6$ також відноситься до сполук з конгруентним характером плавлення, кристалізується у моноклінній сингонії, просторова група $P2_1$, параметри решітки $a = 0.6843(1)$ нм, $b = 0.7841(1)$ нм, $c = 0.99885(1)$ нм, $\beta = 99.72(2)^\circ$ [4]. Незважаючи на відмінності у просторових групах, об'єднуючим є наявність характерних для селеногіпофосфатів етанподібних октаєдрів $[P_2Se_6]^{4-}$. Більш детальний аналіз структур дав змогу виявити інші спільні риси у структурах, зокрема, подібність аніонної підґратки, а саме – друге координаційне оточення аніонних груп (гексаселенгіподифосфат йони) формує ромбододекаєдр (рис. 1).

Також аналіз літературних даних показав, що переріз $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$ не перетинає жоден переріз на основі стабільних фаз системи $Tl - P - Se - Sb$ в якому він реалізується [5]. Враховуючи вищесказане, система $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$ є квазібінарною, а враховуючи близькість структур тернарної та тетрарної фаз існувала ймовірність взаємної розчинності вихідних компонентів, що зумовило мету даного дослідження: вивчити фізико-хімічну взаємодію в системі $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$.

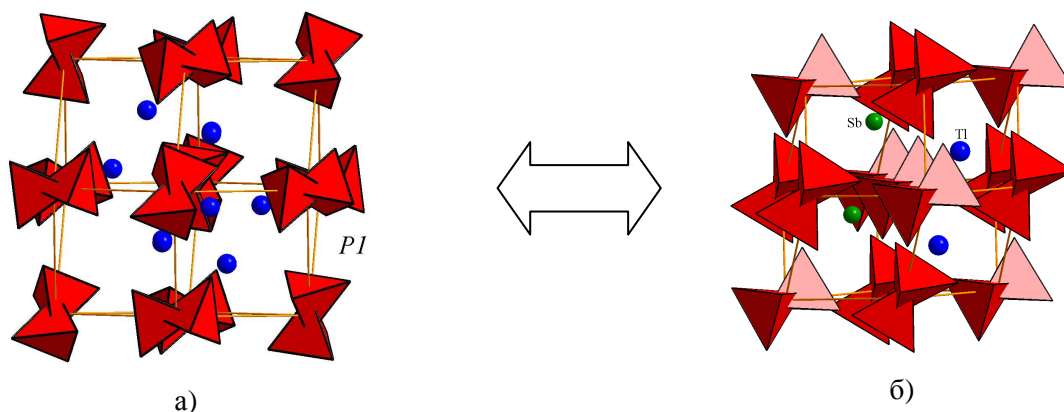


Рис. 1. Взаємозв'язок структур $Tl_4P_2Se_6$ та $TlSbP_2Se_6$:

- а) друге координаційне оточення атомів аніонної групи в структурі сполуки $Tl_4P_2Se_6$;
 б) друге координаційне оточення атомів аніонної групи в структурі сполуки $TlSbP_2Se_6$.

Експериментальна частина

Синтез вихідних компонентів $Tl_4P_2Se_6$ та $TlSbP_2Se_6$ здійснювали із попередньо синтезованого Tl_2Se та елементарних компонентів, взятих у стехіометричних співвідношеннях. Tl_2Se замість чистого талію брали в зв'язку з швидким окисненням останнього на повітрі. Шихту у попередньо протравлених, помитих та прокалених кварцових ампулах, вакуумованих до 0,13 Па поміщали у піч та синтезували за наступних умов: нагрів до 670 К протягом 5 год, відпал при цій температурі – 4 год, нагрів до максимальної температури синтезу (900 К) за 3 год і подальша витримка при максимальній температурі 48 год. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 570 К протягом 120 год. Необхідність перевищення максимальної температури синтезу (більше 50 К), а також періодичне перемішування розплаву було викликане значною його в'язкістю.

Синтез сплавів в системі проводився через 10, а біля вихідних сполук 5 мол.% у вакуумованих кварцових ампулах при температурі синтезу 850 К протягом 48 год та відпалу 570 К протягом 240 год з подальшим заготовуванням у льодяну воду.

Результати та обговорення

Одержані зразки досліджувались методами диференціального термічного (ДТА) (вакуумовані кварцові сосудики, хромель-алюмелева термопара, швидкість

нагріву 6 К/хв) та рентгенівського фазового аналізу (порошковий дифрактометр ДРОН 4, $Cu\ K\alpha$ випромінювання). На дифрактограмах одержаних зразків спостерігались дві системи рефлексів, що відповідали вихідним сполукам. Область гомогенності з боку обох вихідних становила менше 5 мол.%, що підтверджується ДТА та РФА.

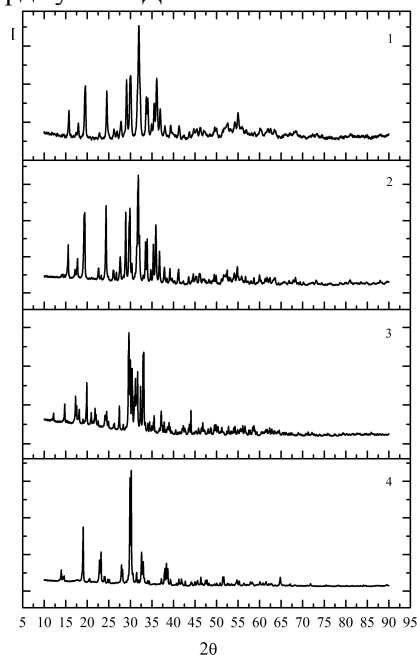


Рис. 2. Дифрактограми вихідних сполук: $Tl_4P_2Se_6$ (1) та $TlSbP_2Se_6$ (4) і сплавів: 95 мол.% $Tl_4P_2Se_6$ – 5 мол.% $TlSbP_2Se_6$ (2) та 5 мол.% $Tl_4P_2Se_6$ – 95 мол.% $TlSbP_2Se_6$ (3).

За результатами ДТА та РФА побудовано діаграму стану системи $Tl_4P_2Se_6$ – $TlSbP_2Se_6$ (рис. 3).

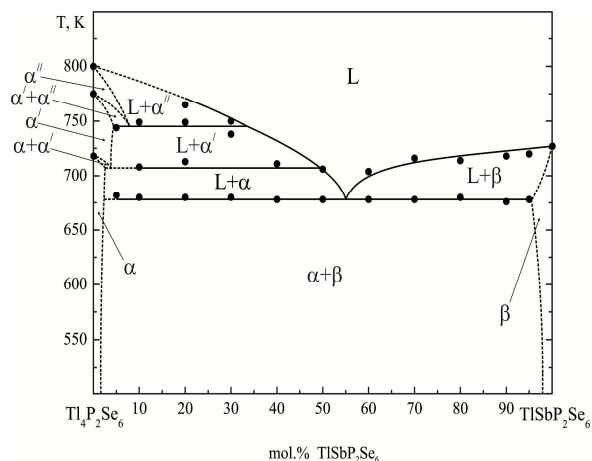


Рис. 3. Діаграма стану системи $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$.

Діаграма стану відноситься до евтектичного типу з вузькими областями розчинності (менше 5 мол.%) на основі вихідних компонентів. Взаємодія компонентів у системі ускладнюється наявністю трьох поліморфних модифікацій $Tl_4P_2Se_6$, що обумовлює на діаграмі стану присутність чотирьох гілок первинної кристалізації: три на основі низькотемпературної (α -фаза), середньотемпературної (α' -фаза) та високотемпературної (α'' -фаза) модифікації $Tl_4P_2Se_6$, а також $TlSbP_2Se_6$ (β фаза). Температура евтектичного процесу (678 K) нижча температур поліморфних перетворень. Гілки первинних кристалізацій α та β фаз перетинаються у нонваріантній евтектичній точці з координатами: 678 K, 55 мол.% $TlSbP_2Se_6$. Метатектичні процеси за участю високотемпературної (α'' -фаза) та середньотемпературної (α' -фаза) модифікації $Tl_4P_2Se_6$ реалізуються при температурах – 746 K ($\alpha'' \leftrightarrow L + \alpha'$) та 708 K ($\alpha' \leftrightarrow L + \alpha$).

Висновки

Методами ДТА та РФА досліджено попередньо синтезовані зразки системи $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$. За результатами проведених досліджень встановлено, що фазова діаграма системи $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$ відноситься до евтектичного типу із вузькими областями розчинності < 5 мол.%, що вказує на те, що модифікацію стехіометричного складу, без зміни фазового складу, на даному перерізі можна досягти при застосуванні декількох відсотків другого компоненту. Разом з тим, встановлено координати нонваріантної евтектичної точки, що відкриває перспективи розробки оптимальних умов одержання евтектичного композитного матеріалу на основі $Tl_4P_2Se_6$ та $TlSbP_2Se_6$.

Список використаних джерел

1. Yuhao Gu, Qiang Zhang, Congcong Le, Yinxiang Li, Tao Xiang, and Jiangping Hu. Ni-based transition metal trichalcogenide monolayer: A strongly correlated quadruple-layer graphene. *Physical Review B*. 2019, 100, 165405. Doi: 10.1103/PhysRevB.100.165405.
2. Susner M.A., Chyasnachyus M., McGuire M.A., Ganesh P., Maksymovych P. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials. *Advanced Materials*. 2017, 29, 1602852. Doi: 10.1002/adma.201602852.
3. Brockner W., Ohse L., Patzmann U., Eisenmann B.; Schafer H. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $Tl_4P_2Se_6$. *Zeitschrift fuer Naturforschung*. 1985, 40a, 1248–1252.
4. Seidlmayer Stefan. Strukturchemische Untersuchungen an hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen: *Dissertation Dr. rer. nat., Universität Regensburg, Regensburg*, 2009.
5. Сабов В.І., Поторій М.В., Кітик І.В., Філеп М.Й., Погодін А.І., Сабов М.Ю. Квазібінарні перерізи в системі Tl-Sb-P-Se. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018, 1(39), 30–33.

PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ - $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ SYSTEM

¹Sabov V.I., ²Potorij M.V., ³Piasecki M., ⁴Fedorchuk A.A., ¹Filep M.J., ¹Pogodin A.I.,
²Sabov M.Yu.

¹*Uzhhorod National University, Research Institute of Physics and Chemistry of Solid States,
88000, Uzhhorod, Voloshyna str. 54;*

²*Uzhhorod National University, Department of Inorganic Chemistry, 88000, Uzhhorod,
Pidhirna str. 46;*

³*J.Dlugosz University, Department of Theoretical Physics, Armii Krajowej Str., 13/15,
42200 Częstochowa, Poland*

⁴*National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Department of
Biological and General Chemistry, Pekarska St., 50, 79010 Lviv, Ukraine
e-mail: vitasabov@gmail.com*

Analysis of the literature and previous studies of the authors showed that the section $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ - $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ is quasi-binary, and given the closeness of the structures of the ternary and quaternary phases, there was a probability of mutual solubility of the initial components. All syntheses were carried out in vacuumed up to 0.13 Pa quartz ampoules. The synthesis of the samples in the system was carried out from the previously synthesized $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ and $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ at 850 K (48 hours). Annealing was carried out at 573 K (240 h), followed by quenching into ice water. The starting components were synthesized from pre-synthesized Tl_2Se and elemental components taken in stoichiometric ratios. 11 samples were synthesized within the system (10 and 5 mol% at the starting compounds). The obtained samples were investigated by DTA methods (vacuum quartz vessels, chromel-aluminum thermocouple, heating rate 6°C/min) and XRD (DRON 4, Cu K α radiation). On the diffraction patterns of the samples obtained, two reflex systems corresponding to the original compounds were observed. The $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ - $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ phase diagram is based on the DTA and XRD results with areas of solubility less than 5 mol% based on the initial components. Three polymorphic modifications of $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ cause four lines of primary crystallization: three based on low-temperature (α -phase), medium-temperature (α' -phase) and high-temperature (α'' -phase) modifications of $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, as well as $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$. The eutectic process temperature (678 K) is lower than the polymorphic transformation temperature. The lines of the primary crystallizations of the α and β phases intersect at the non-variant eutectic point with the coordinates: 678 K, 55 mol% $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$. Metatectical processes involving high-temperature (α'' -phase) and medium-temperature (α' -phase) modifications of $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ are realized at temperatures of 746 K ($\alpha'' \leftrightarrow \text{L} + \alpha'$) and 708 K ($\alpha' \leftrightarrow \text{L} + \alpha$).

Keywords: differential thermal analysis; X-ray powder diffraction; eutectic type system; phase diagram; phase equilibria.

References

1. Yuhao Gu, Qiang Zhang, Congcong Le, Yinxiang Li, Tao Xiang, and Jiangping Hu. Ni-based transition metal trichalcogenide monolayer: A strongly correlated quadruple-layer graphene. *Physical Review B*. 2019, 100, 165405. Doi: 10.1103/PhysRevB.100.165405.
2. Susner M.A., Chyasnachyus M., McGuire M.A., Ganesh P., Maksymovych P. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials. *Advanced Materials*. 2017, 29, 1602852. Doi: 10.1002/adma.201602852.
3. Brockner W., Ohse L., Patzmann U., Eisenmann B.; Schafer H. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. *Zeitschrift fuer Naturforschung*. 1985, 40a, 1248–1252.
4. Seidlmayer Stefan. Strukturchemische Untersuchungen an hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. Dissertation. Regensburg, 2009.
5. Sabov V.I., Potorij M.B., Kityk I.V., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu. Quasibinary Sections in the Tl-Sb-P-Se system. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2018, 1(39), 30–33 (in Ukr.).