

УДК 546.541

Т. О. Малаховська – аспірант кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету;
О. М. Янкович – студентка IV курсу кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету;
М. Ю. Сабов – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету;
Є. Ю. Переш – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету

Триангуляція системи Tl–Sn–Se

*Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії
УжНУ*

Проведено триангуляцію системи Tl–Sn–Se, на основі чого встановлено квазібінарні перерізи та розроблено план дослідження фазових рівноваг у цій системі.

Ключові слова: триангуляція, квазібінарний переріз, однотемпературний синтез, рентгенівський фазовий аналіз (РФА).

Малаховская Т. А., Янкович О. Н., Сабов М. Ю., Переш Е. Ю. Триангуляция системы Tl–Sn–Se.

Проведена триангуляция системы Tl–Sn–Se, на основе чего установлены квазибинарные сечения и разработан план исследования фазовых равновесий в этой системе.

Ключевые слова: триангуляция, квазибинарное сечение, однотемпературный синтез, рентгеновский фазовый анализ (РФА).

Malakhovska T. O., Jankovich O. M., Sabov M. Yu., Peresh E. Yu. Triangulation of the Tl–Sn–Se System.

The triangulation of the Tl–Sn–Se system carried out according to the literature data. Established that it's necessary maximally 3 experimental points investigate to establishing the quasibinaries of this system.

Key words: triangulation, kvazibinar section, synthesis, x-ray phase analysis (PPA).

Постановка наукової проблеми та її значення. Стрімкий розвиток науки і техніки, обмеженість властивостей елементарних та бінарних функціональних матеріалів потребують пошуку нових, більш складних неорганічних сполук із комплексом необхідних властивостей. Одним із можливих шляхів такого пошуку є дослідження потрійних систем. Утворення у системах бінарних або тернарних хімічних сполук приводить до розподілу основного концентраційного трикутника на часткові вторинні трикутники, тобто триангулює його. Триангуляція дає можливість виявити окремі часткові системи, які, при необхідності, можуть бути вивчені детально, а також визначити напрямки і характер реакцій, що відбуваються у системі [1].

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Детальний аналіз літературних даних стосовно подвійних систем, що утворюють потрійну систему Tl–Sn–Se, дає підстави зробити такі висновки:

1. У системі Sn–Se утворюються такі фази: SnSe та SnSe₂, що плавляться конгруентно (при 1093 та 898 К відповідно), фаза SnSe має поліморфне перетворення при 813 К, яке належить до фазових переходів другого роду і відбувається без помітних змін кристалічної структури [2].

2. Система Tl–Se характеризується утворенням таких селенідів: Tl₂Se, TlSe та Tl₂Se₃ (Tl₂Se та TlSe плавляться конгруентно при 663 та 603 К відповідно, а Tl₂Se₃ утворюється за перитектичною реакцією: L + Tl₂Se ⇌ Tl₂Se₃ [3]).

3. Відомості про характер взаємодії в системі Tl–Sn у літературі відсутні.

4. У потрійній системі Tl–Sn–Se утворюються тернарні сполуки таких складів: Tl₄SnSe₄, Tl₂SnSe₃ та Tl₄SnSe₃, що плавляться конгруентно при 718, 735 та 709 К відповідно, а також сполука Tl₂Sn₂Se₅, що перитектично розкладається при 733 К [4–6].

Матеріали і методи. Експериментальне встановлення квазібінарності перерізів здійснювали за правилом Гюнтлера. Згідно з ним, за умови, що на перетині двох перерізів не утворюється тернарна сполука, квазібінарним є лише один із них, і для його визначення синтезують зразок складу, що

відповідає точці перетину перерізів, а потім фазовим аналізом встановлюють, фази якого перерізу наявні у зразку. Вимогами до фаз, які враховуються при здійсненні триангуляції, є: стабільність в умовах проведення експерименту та наявність структурних даних, що є необхідним при встановленні фазового складу методом РФА. З огляду на сказане, а також враховуючи те, що попередні експериментальні дані стосовно синтезу бінарних та тернарних фаз досліджуваної системи показали недоцільність використання максимальних температур синтезу, менших 780 К, при триангуляції системи Tl–Sn–Se можна не враховувати такі фази: Tl_2Se_3 та $Tl_2Sn_2Se_5$.

Отже, при триангуляції системи Tl–Sn–Se нами враховані фази таких складів: SnSe, SnSe₂, Tl₂Se, TlSe, Tl₄SnSe₄, Tl₂SnSe₃, Tl₄SnSe₃.

Триангуляцію системи проводили згідно з загальноприйнятими правилами. Кількість квазібінарних перерізів, при умові відсутності нових тернарних фаз у системах, розраховувалася за формулою:

$$R = S_2 + 3S_3 [1, 7],$$

де R – кількість квазібінарних перерізів;

S_2 – кількість бінарних сполук;

S_3 – кількість тернарних сполук;

і складає 13. Усі тернарні сполуки розглядаються як індивідуальні фази потрійної системи, а не такі, що формуються на відповідних квазібінарних перерізах.

Проведена за літературними даними триангуляція системи Tl–Sn–Se показала, що для експериментального встановлення квазібінарності всіх перерізів та встановлення вторинних систем необхідно здійснити синтез і фазовий аналіз максимум трьох зразків (рис. 1):

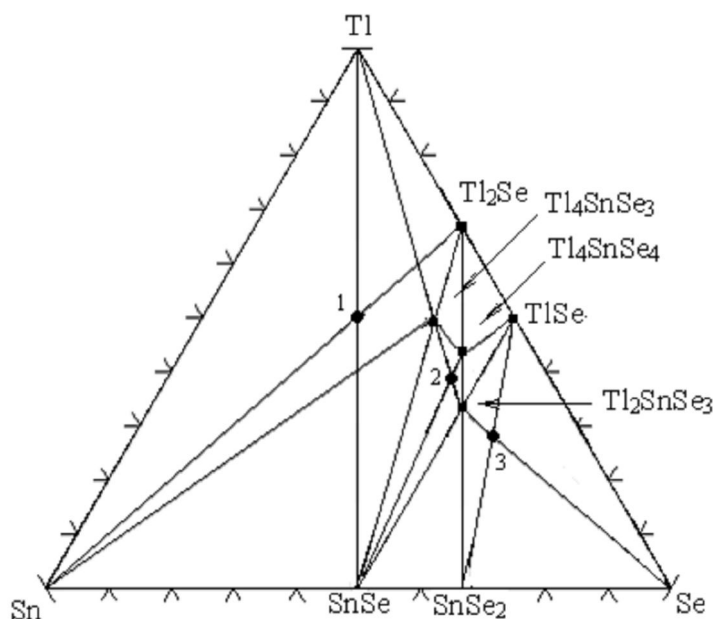


Рис. 1. Можливі квазібінарні перерізи системи Tl–Sn–Se

За результатами приведеної триангуляції розроблено план експериментального встановлення квазібінарності перерізів системи Tl–Sn–Se. Для цього необхідне експериментальне дослідження фазового складу зразків, що містяться на перетині перерізів: Tl–SnSe та Sn–Tl₂Se (точка 1), Tl₄SnSe₃–Tl₂SnSe₃ та Tl₄SnSe₄–SnSe (точка 2), TlSe–SnSe₂ та Tl₂SnSe₃–Se (точка 3).

Для одержання експериментальних зразків використовували прямий однотемпературний метод синтезу. Компонування вихідних речовин здійснювали з точністю до 2×10^{-4} г на аналітичних терезах ВЛА-200. Необхідні кількості вихідних елементарних компонентів поміщали в кварцові ампули, вакуумували до 0,133 Па і запаювали. Режим синтезу підбирали на основі T-x діаграми стану компонентів, які брали участь у хімічній взаємодії. Нагрівання здійснювали зі швидкістю 40–60 К/год. При максимальній температурі синтезу 780 К (витримка протягом 72 год) усі компоненти і продукти

взаємодії перебували в розплавленому вигляді, що зумовлювало повноту завершення хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз. Охолодження до експериментально підбраної (або на підставі відомих діаграм стану) температури відпалу здійснювали зі швидкістю 20–30 К/год. Відпал проводили при температурі 555 К протягом 336 год.

Одержані зразки досліджували методом РФА.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Зіставлення дифрактограм, одержаних за результатами РФА, та розрахованих на основі літературних даних для бінарних та тернарних фаз (рис. 2–4) вказують на те, що квазібінарними є перерізи: Sn–Tl₂Se, Tl₄SnSe₄–SnS та Tl₂SnSe₃–Se.

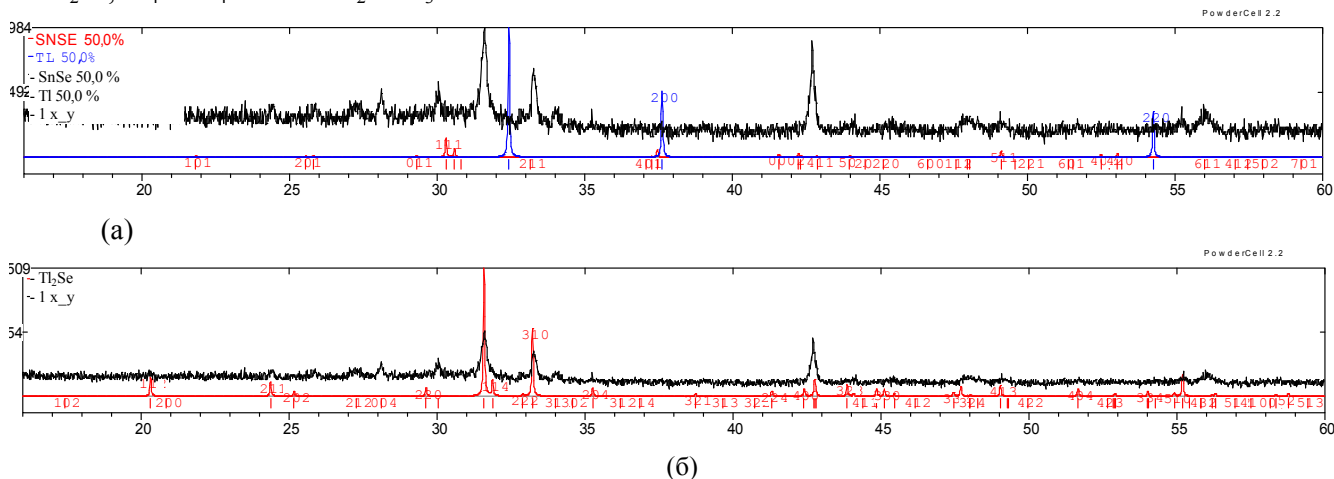


Рис. 2. Зіставлення експериментальної дифрактограми зразка 1 із розрахованими для суміші Tl і SnSe (а) та Tl₂Se (б)

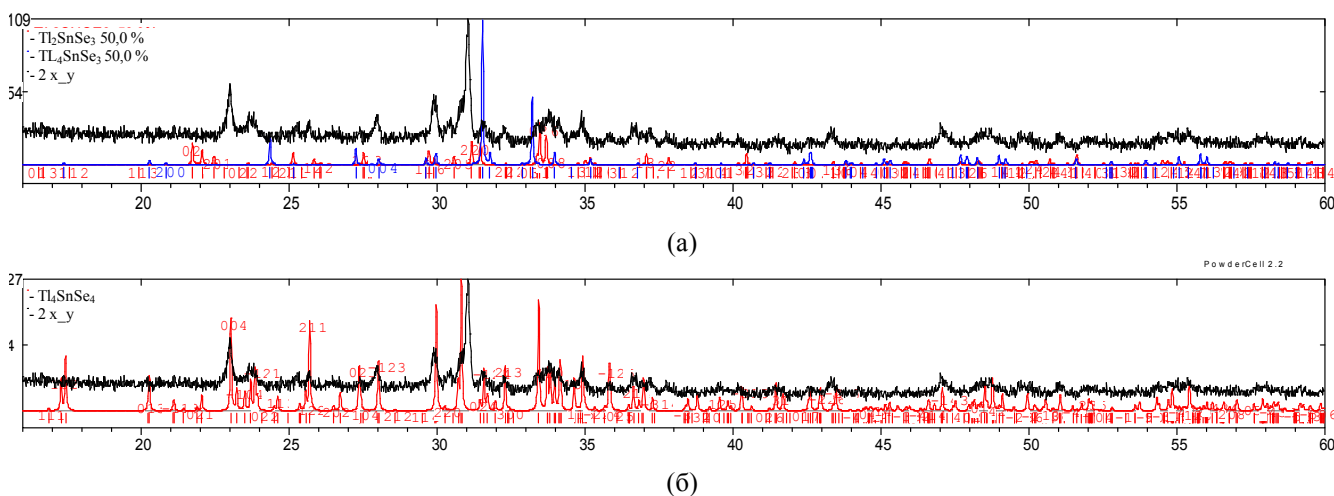
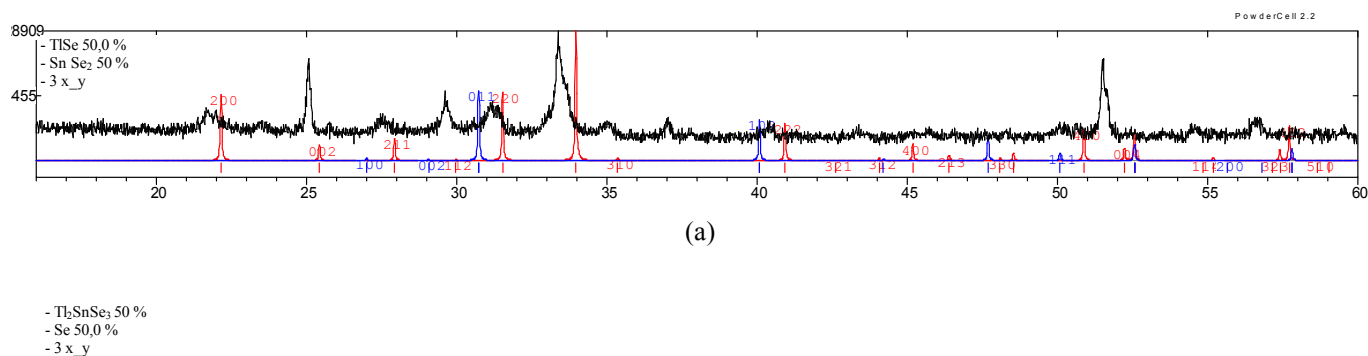
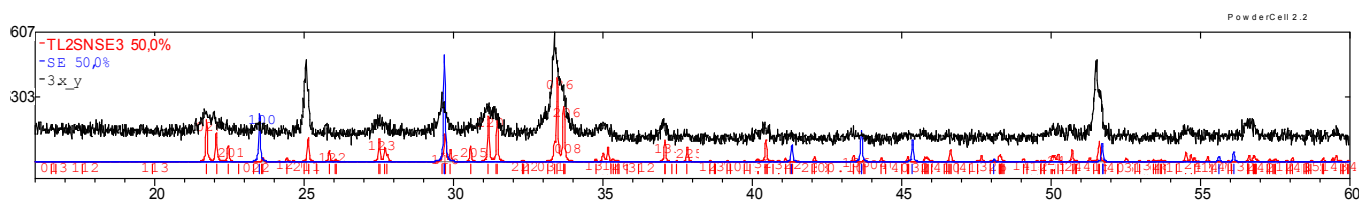


Рис. 3. Зіставлення експериментальної дифрактограми зразка 2 із розрахованими для суміші Tl₄SnSe₃ і Tl₂SnSe₃ (а) та Tl₄SnSe₄ (б)





(б)

Рис. 4. Зіставлення експериментальної дифрактограми зразка 3 із розрахованими для суміші $TlSe$ і $SnSe_2$ (а) та суміші Tl_2SnSe_3 і Se (б)

Таким чином, у результаті проведеного дослідження встановлено всі 13 квазібінарних перерізів системи $Tl-Sn-Se$, а саме: $Tl_2Se-Tl_4SnSe_3$, Tl_4SnSe_3-SnSe , $Tl_2Se-Tl_4SnSe_4$, $Tl_4SnSe_4-Tl_2SnSe_3$, $Tl_2SnSe_3-SnSe_2$, $Tl_4SnSe_3-Tl_4SnSe_4$, $TlSe-Tl_4SnSe_4$, $TlSe-Tl_2SnSe_3$, Tl_2SnSe_3-SnSe , Tl_2Se-Sn , Tl_4SnSe_4-SnS , $Sn-Tl_4SnSe_3$ та Tl_2SnSe_3-Se (рис. 5).

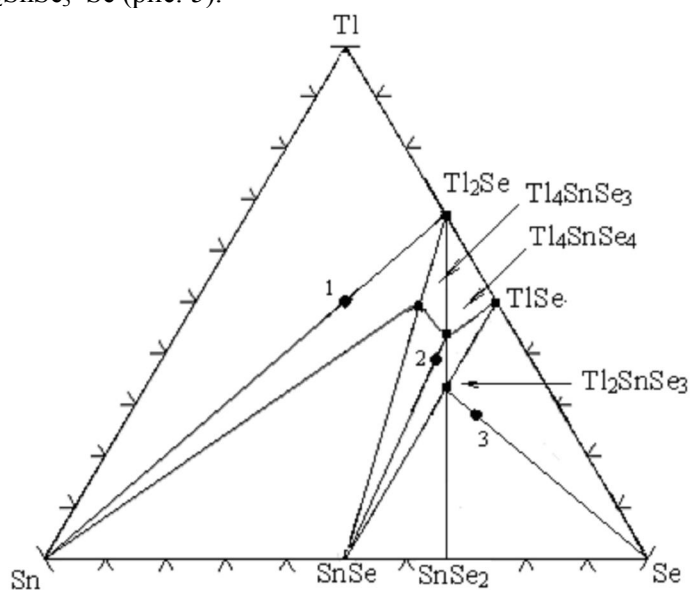


Рис. 5. Квазібінарні перерізи системи $Tl-Sn-Se$

Висновки

1. За літературними даними проведено триангуляцію системи $Tl-Sn-Se$ та розроблено план експериментального встановлення квазібінарності перерізів.

2. На основі результатів РФА зразків, що лежать на перетині перерізів $Tl-SnSe$ та $Sn-Tl_2Se$, $Tl_4SnSe_3-Tl_2SnSe_3$ та Tl_4SnSe_4-SnS , $TlSe-SnSe_2$ та Tl_2SnSe_3-Se , встановлено квазібінарність або часткову квазібінарність 13 перерізів системи $Tl-Sn-Se$, а саме: $Tl_2Se-Tl_4SnSe_3$, Tl_4SnSe_3-SnSe , $Tl_2Se-Tl_4SnSe_4$, $Tl_4SnSe_4-Tl_2SnSe_3$, $Tl_2SnSe_3-SnSe_2$, $Tl_4SnSe_3-Tl_4SnSe_4$, $TlSe-Tl_4SnSe_4$, $TlSe-Tl_2SnSe_3$, Tl_2SnSe_3-SnSe , Tl_2Se-Sn , Tl_4SnSe_4-SnS , $Sn-Tl_4SnSe_3$ та Tl_2SnSe_3-Se .

Література

1. Гетерогенні рівноваги / І. Є. Барчій, Є. Ю. Переш, В. М. Різак, В. О. Худолій.– Ужгород, ВАТ Вид-во “Закарпаття”.– 2003.– 212 с.
2. Palosz B., Salje E. Lattice parameters and spontaneous strain in AX_2 polytypes: CdI_2 , PbI_2 , SnS_2 and $SnSe_2$ // Journal of Applied Crystallography.– 1989.– Vol. 22.– P. 622–633. Palosz B., Salje E. Lattice parameters and spontaneous strain in AX_2 polytypes: CdI_2 , PbI_2 , SnS_2 and $SnSe_2$ // Journal of Applied Crystallography.– 1989.– Vol. 22.– P. 622–633.
3. Обухов А. П., Бубырева Н. С. Двойные сплавы таллия с серой, селеном и теллуrom // Изв. сектора физ.-хим. анализа.– 1949.– Т. 19.– С. 276–280.
4. Али Аларик Готук. Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств систем, образованных халькогенидами таллия и олова (свинца): Автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Баку, 1978.– 18 с.
5. Али Аларик Готук, Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Исследование системы $SnSe_2-Tl_2Se$ // Азерб. хим. журн.– 1977.– № 6.– С. 128–130.

6. Готук Али Аларик, Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Фазовые равновесия в системах $Tl_2Se-SnSe$ и $Tl_2Se-PbSe$ // Журн. неорган. материалы.– 1978.– Т. 14.– № 3.– С. 339–340.
7. Уфимцев В. Б., Лобанов А. А. Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов.– М.: Металлургия, 1981.– 216 с.

Статтю подано до редколегії
16.09.2009 р.