

УДК 548.736

© Левковець С.І.<sup>1</sup>, Фочук П.М.<sup>2</sup>, Федорчук А.О.<sup>3</sup>, Піскач Л.В.<sup>1</sup>, Парасюк О.В.<sup>1</sup>, 2015<sup>1</sup>Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,  
пр. Волі, 13, м. Луцьк, 43025, e-mail: [ya.hhhggg@yandex.ua](mailto:ya.hhhggg@yandex.ua)<sup>2</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012<sup>3</sup>Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій  
імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, м. Львів, 79010**ДІАГРАМА СТАНУ ТА КРИСТАЛОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУР СПОЛУК  
СИСТЕМИ TlI-PbI<sub>2</sub>**

*Методами диференційно-термічного та рентгенівського фазового аналізів досліджено фазові рівноваги у квазібінарній системі TlI-PbI<sub>2</sub>. Підтверджено існування трьох сполук: Tl<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub>, Tl<sub>3</sub>PbI<sub>5</sub> та TlPbI<sub>3</sub>, які плавляться конгруентно при 640, 638 та 633 К відповідно. Існування сполук Tl<sub>7</sub>PbI<sub>13</sub> і TlPb<sub>2</sub>I<sub>5</sub> не виявлено. Проведено аналіз кристалічних структур сполук і показано взаємозв'язок між ними.*

*Ключові слова: діаграма стану, Талій (I) йодид, Плюмбум (II) йодид, кристалічна структура, диференційно-термічний аналіз, рентгенівський фазовий аналіз*

Бінарні та тернарні йодиди Талію та Плюмбуму є перспективними матеріалами оптоелектроніки, зокрема як матеріали для детекторів іонізуючого випромінювання [1-3]. Проте потрібні фази вивчені доволі мало, очевидно, внаслідок токсичності солей Талію. Найбільш повно досліджені властивості PbI<sub>2</sub> [4, 5], який уже використовується на практиці [6, 7]. Із літературних джерел [8-10] відомо про існування п'яти тернарних сполук Талію і Плюмбуму, області гомогенності яких локалізовані у системі TlI-PbI<sub>2</sub>. Так, у [8] встановлено, що у системі TlI-PbI<sub>2</sub> утворюється три сполуки TlPbI<sub>3</sub>, Tl<sub>3</sub>PbI<sub>5</sub>, Tl<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub>, котрі плавляться конгруентно при 633, 639 та 643 К відповідно. Сполука Tl<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> існує лише в інтервалі температур 571–643 К і при 571 К розкладається евтектоїдно. Проте вона зберігається тривалий час за нормальних умов після її загартування від 603 К. Координати евтектик, згідно [8]: 13 мол. % PbI<sub>2</sub>, 583 К; 22 мол. % PbI<sub>2</sub>, 618 К; 43 мол. % PbI<sub>2</sub>, 593 К; 70 мол. % PbI<sub>2</sub>, 603 К. Результати пізніших досліджень [9] (система досліджувалася в інтервалі 0–50 мол.% PbI<sub>2</sub>) суттєво відрізняються від попередніх як за кількістю сполук, так і за характером їх утворення, а також за кількістю і координатами нонваріантних точок. Так, виявлено, крім трьох вищезгаданих фаз, утворення сполуки

Tl<sub>7</sub>Pb<sub>3</sub>I<sub>13</sub>, яка розкладається за евтектоїдним процесом:  $Tl_7Pb_3I_{13} \Leftrightarrow Tl_3PbI_5 + TlPbI_3$ . А сполука Tl<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> утворюється при 571 К за перитектоїдним процесом:  $TlI + Tl_3PbI_5 \Leftrightarrow Tl_4PbI_6$ , тобто існує при кімнатній температурі, що заперечувалося в попередній праці. Три евтектичні процеси протікають між усіма конгруентними сполуками при температурах 626, 625 та 611 К.

Окрім цих сполук, є відомості [10] про існування сполуки TlPb<sub>2</sub>I<sub>5</sub>, яка кристалізується в тетрагональній структурі (просторова група (ПГ) *I4/mcm*, *Z*=4, координати атомів не встановлені) з параметрами елементарної комірки *a*=0,8902, *c*=1,5132 нм.

Інші три сполуки, для яких розшифрована кристалічна структура, кристалізуються в ромбічній сингонії. Сполуки TlPbI<sub>3</sub> та Tl<sub>4</sub>PbI<sub>6</sub> кристалізуються в просторових групах *Cmcm* (*a*=0,4625(2), *b*=1,4885(4), *c*=1,1857(4) нм), *Z*=4 та *Pbam* (*a*=1,9117(9), *b*=0,9877(9), *c*=0,4586(4) нм), *Z*=2 відповідно [11]. Tl<sub>3</sub>PbI<sub>5</sub> кристалізується у просторовій групі *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>*, *Z*=4, параметри елементарної комірки становлять *a*=1,62050(30), *b*=0,9676(2), *c*=0,8958(2) нм [12]

Такі відмінності у літературних даних викликали необхідність повторного дослідження фазових рівноваг у системі TlI-PbI<sub>2</sub> та побудови її діаграми стану.

### Експериментальна частина

Для дослідження системи  $\text{PbI}_2$ - $\text{TlI}$  нами синтезовано 32 сплави у повному концентраційному інтервалі. Вихідними матеріалами для компонування шихти служили розраховані кількості бінарних йодидів  $\text{TlI}$  і  $\text{PbI}_2$ . Талій йодид одержували за допомогою реакції обміну між насиченими водними розчинами талій нітрату та калій йодиду. Отриманий осад висушували та запаяним у кварцовій ампулі очищували за допомогою 30-кратного зонного плавлення. Відділяли найбільш чисту середню частину злитка і в вакуумованій кварцовій ампулі із конусним дном проводили спрямовану кристалізацію на установці Бріджмена-Стокбаргера. Швидкість опускання становила 20 мм на добу. Отриманий монокристал був прозорим, жовтого кольору.  $\text{PbI}_2$  отримували реакцією обміну між плумбом (II) нітратом і калій йодидом. Очистка його була подібною до очистки  $\text{TlI}$ .

Сплави синтезували безпосереднім сплавленням у вакуумованих і запаяних кварцових ампулах печах шахтного типу. Режим синтезу вибирали, враховуючи температури плавлення компонентів системи, вихідних речовин, що входять у шихту та їх властивостей. Спочатку зразки нагрівали до температури 800 К зі швидкістю 50 К/год, потім до 870 К зі швидкістю 30 К/год. Після 6 годин витримки температуру поступово знижували ( $\sim 20$  К/год.) до кімнатної.

Отримані сплави досліджували рентгенофазовим та диференційно-термічним методами аналізу. РФА проводився методом порошку на дифрактометрі ДРОН 4-13 ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, зйомка в інтервалі  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , крок  $0,05^\circ$ , експозиція – 5с). Запис кривих ДТА проводився на дериватографі системи Paulik–Paulik–Erdey з використанням Pt/Pt-Rh термопари.

### Обговорення результатів

Побудована нами діаграма стану системи  $\text{PbI}_2$ - $\text{TlI}$  наведена на рис. 1. Нами підтверджено існування трьох тернарних сполук  $\text{TlPbI}_3$ ,  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$ ,  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$ . Усі вони володіють вузькими областями гомогенності і плавляться конгруентно при 633, 638 та 640

К відповідно. Фаза  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  стійка лише при високих температурах, і з її зниженням до 536 К розкладається згідно з евтектичним процесом  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6 \rightleftharpoons \text{TlI} + \text{Tl}_3\text{PbI}_5$ . Координати евтектичних точок, локалізовані побудовою трикутників Таммана, становлять: 87 мол. %  $\text{TlI}$ , 623 К; 78 мол. %  $\text{TlI}$ , 622 К; 58 мол. %  $\text{TlI}$ , 617 К; 30 мол. %  $\text{TlI}$ , 607 К.

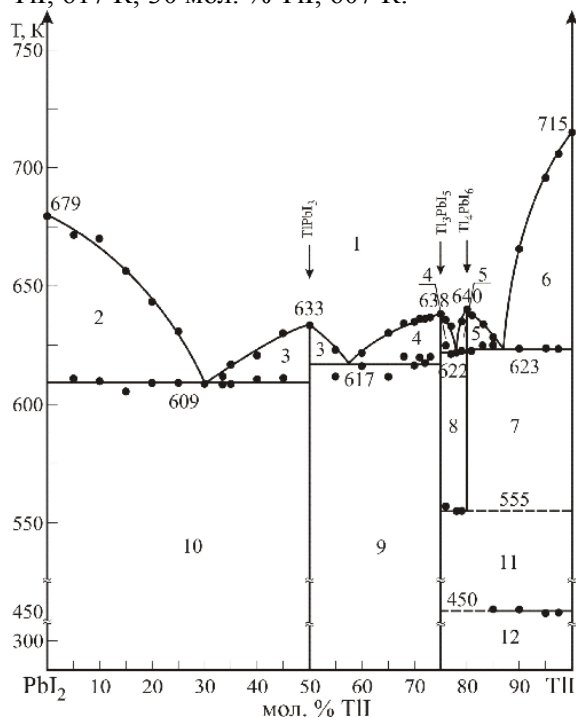


Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{PbI}_2$ - $\text{TlI}$ : 1 –  $\text{L}$ , 2 –  $\text{L} + \text{PbI}_2$ , 3 –  $\text{L} + \text{TlPbI}_3$ , 4 –  $\text{L} + \text{Tl}_3\text{PbI}_5$ , 5 –  $\text{L} + \text{Tl}_4\text{PbI}_6$ , 6 –  $\text{L} + \alpha\text{-TlI}$ , 7 –  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6 + \alpha\text{-TlI}$ , 8 –  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5 + \text{Tl}_4\text{PbI}_6$ , 9 –  $\text{TlPbI}_3 + \text{Tl}_3\text{PbI}_5$ , 10 –  $\text{PbI}_2 + \text{TlPbI}_3$ , 11 –  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5 + \alpha\text{-TlI}$ , 12 –  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5 + \beta\text{-TlI}$

На рис. 2 представлено типові дифрактограми сплавів досліджуваної системи. Як видно, при кімнатній температурі стійкі лише дві тернарні сполуки  $\text{TlPbI}_3$  і  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$  із вмістом 50 та 75 мол. %  $\text{TlI}$ . Для інших представлених дифрактограм проміжних сплавів характерний набір рентгенівських рефлексів, що належать двом різним фазам. Тобто стосовно  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$ , підтверджується варіант діаграми, на якому вона існує лише при температурах, вищих за кімнатну. Також, зафіксовано відсутність сполук  $\text{Tl}_7\text{Pb}_3\text{I}_{13}$  і  $\text{TlPb}_2\text{I}_5$ , рентгенограми яких містять суміші дифракційних картин, характерних для  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$  і  $\text{TlPbI}_3$  та  $\text{TlPbI}_3$  і  $\text{PbI}_2$  відповідно. Сполука  $\text{TlPbI}_3$  проіндексована нами в ромбічній сингонії, просторова група  $\text{Smcm}$  ( $a=0,46263(6)$ ,  $b=1,4882(2)$ ,  $c=1,1833(2)$  нм), що добре

узгоджується із даними [11]. Також добре узгоджуються із літературними даними [12] результати розрахунків періодів елементарних комірок для  $Tl_3PbI_5$  – ромбічна сингонія, просторова група  $P2_12_12_1$  ( $a=0,89503(8)$ ,  $b=0,9669(1)$ ,  $c=1,6189(2)$  нм).

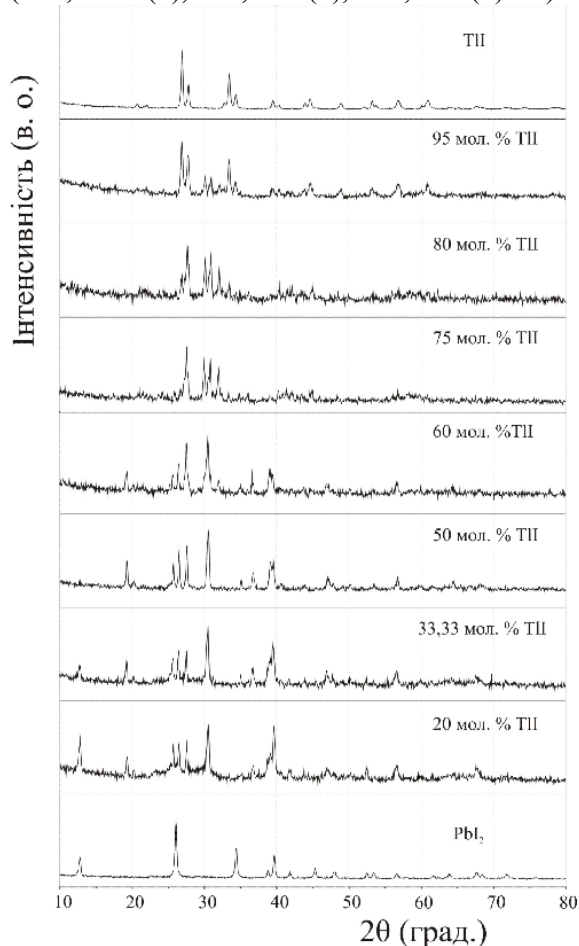


Рис. 2. Типові дифрактограми сплавів системи  $TlI-PbI_2$

Як видно з рис. 1, тернарні сполуки розташовані з сторони йодиду талію, кристалічну структуру якої можна представити у вигляді тригональних призм з одним додатковим атомом проти бокової грані з атомів йоду (рис. 3.) навколо атомів талію.

Додавання  $PbI_2$  до  $TlI$  при співвідношенні 1:4 призводить до утворення сполуки  $Tl_4PbI_6$ , кристалічну структуру якої можна розглядати як укладання поліедрів з атомів йоду навколо атомів катіонів (рис. 4).

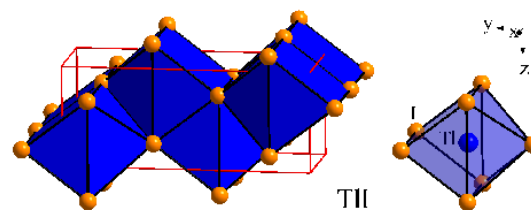


Рис. 3. Координаційне оточення атомів  $TlI$  в структурі сполуки  $TlI$

Координаційне оточення атомів  $TlI$  тотожне оточенню атомів талію у структурі сполуки  $TlI$ , а для атомів  $Tl2$  - у вигляді тригональних призм з двома додатковими атомами проти бокових граней. Координаційне оточення атомів  $Pb$  – октаедричне, як і у структурі бінарних йодидів плюмбуму [13-15].

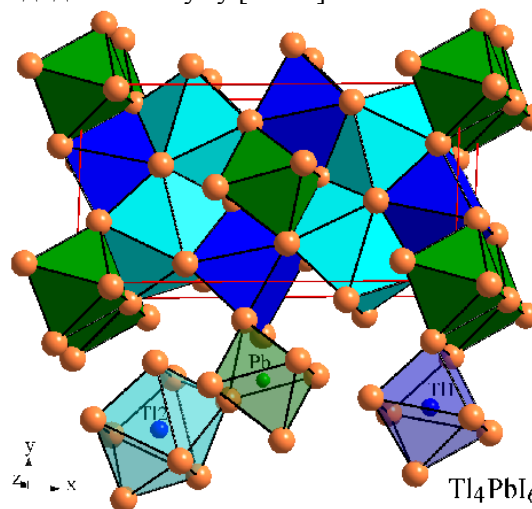
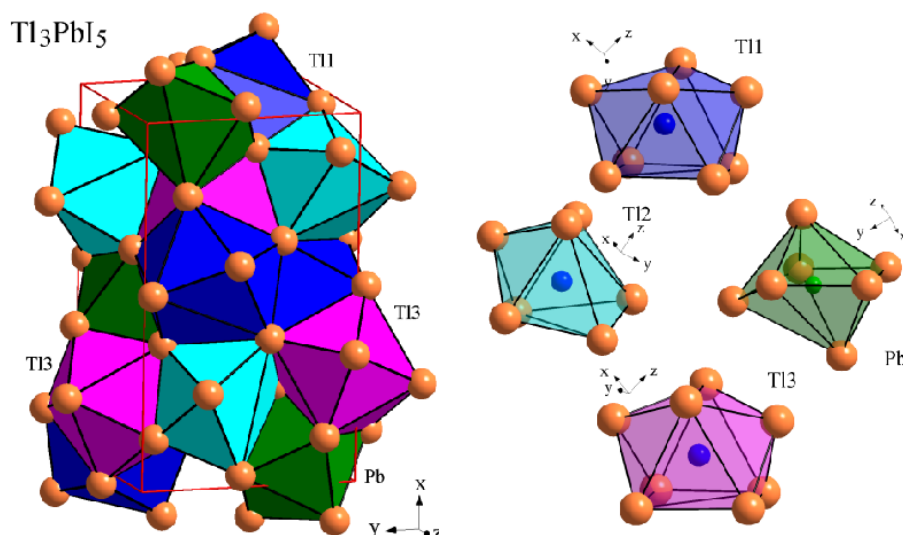
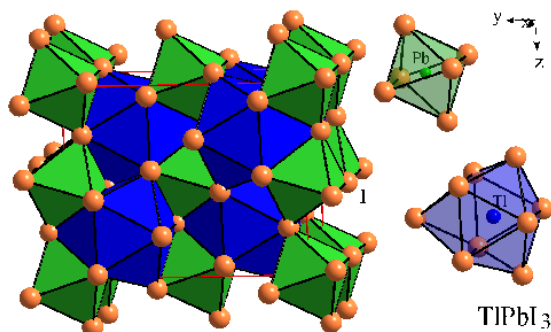


Рис. 4. Координаційне оточення атомів катіонів у структурі сполуки  $Tl_4PbI_6$

Подальше додавання  $PbI_2$  до співвідношення 1:3 призводить до утворення сполуки  $Tl_3PbI_5$ , кристалічну структуру якої, також як і сполуки  $Tl_4PbI_6$ , можна представити як укладання поліедрів з атомів йоду навколо атомів катіонів (рис. 5). Тут проходить деформація тригональних призм з одним додатковим атомом для атомів  $Tl2$  та зростає кількість тригональних призм з двома додатковими атомами, що характерні для атомів  $Tl1$  та  $Tl3$ . В оточенні атомів  $Pb$  з'являється додатковий атом йоду, що призводить до збільшення координаційного поліедра навколо центрального атома.

Рис. 5. Координаційне оточення атомів катіонів в структурі сполуки  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$ 

Врешті, при співвідношенні компонентів  $\text{PbI}_2$  та  $\text{TlI}$  - 1:1 існує сполука  $\text{TlPbI}_3$ , кристалічну структуру якої можна описати як укладання вже згаданих поліедрів (рис. 6). Тут у атомів Pb октаедричне оточення таке ж, як у відповідному бінарному йодиді, тоді як оточення в атомів Tl збільшилося ще на один атом і тепер воно має вигляд тригональних призм з трьома додатковими атомами проти бокових граней.

Рис. 6. Координаційне оточення атомів катіонів у структурі сполуки  $\text{TlPbI}_3$ 

### Висновки

Використовуючи методи фізико-хімічного аналізу, досліджені фазові рівноваги та побудована діаграма стану системи  $\text{TlI}-\text{PbI}_2$ , стосовно якої у літературі є суттєві відмінності. Нами підтверджено, в основному, варіант діаграми, опублікований у [8]. Підтверджено існування трьох сполук  $\text{TlPbI}_3$  (633 K),  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$  (638 K),  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  (640 K). Усі вони володіють вузькими областями гомогенності і плавляться конгруентно. А сполуки  $\text{Tl}_7\text{Pb}_3\text{I}_{13}$  і  $\text{TlPb}_2\text{I}_5$  нами не виявлені.

Проведено кристалохімічний аналіз кристалічних структур тернарних сполук. Установлено що при додаванні  $\text{PbI}_2$  у сполуках системи  $\text{TlI}-\text{PbI}_2$  координаційне оточення атомів Tl зростає, а це може свідчити про послаблення хімічних зв'язків Tl-I. Такі зміни в ряду  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6 - \text{Tl}_3\text{PbI}_5 - \text{TlPbI}_3$  можуть призводити до збільшення провідності в матеріалах на основі цих сполук. Сполука  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$  може мати цікаві оптичні властивості за рахунок асиметричного координаційного оточення атомів Pb і збільшення кількості лігандів у порівнянні з сусідніми сполуками.

### Використана література

1. Hitomi K., Onodera T., Shoji T., Hiratate V., Thallium Lead Iodide Radiation Detectors // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2003. – V.50. – N4. – P. 1039–1042.
2. Singh D.J., Electronic structure of  $\text{TlGeI}_3$ ,  $\text{TlSnI}_3$ , and  $\text{TlPbI}_3$ : Potential use for spectroscopic radiation detection // J. Appl. Phys. – 2012. – V.112. – P. 083509.
3. Kocsis M. Proposal for a New Room Temperature X-ray Detector-Thallium Lead Iodide // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2000. – V.47. – N6. – P. 1945–1947.
4. David D. C., Burger A., Wang W., James R. B., Schlesinger T. E., Lund J. C., Lead iodide crystals for use in gamma-ray detection // SPIE. – 1992. – V.1734. – P. 146–151.
5. Withers N. J., Akins B. A., Rivera A. C., Plumley J. B., Smolyakov G. A., Osinski M., Lead-iodide-based nanoscintillators for detection of ionizing radiation // Proc. SPIE.

- 2009. – V.7304. – P. 73041N-1.
6. Manfredotti C., Murri R., Quirini A., Vasanelli L.  $\text{PbI}_2$  as nuclear particle detector // IEEE Transactions on nuclear science. – 1977. – V.NS-24. – N1. – P.126–128.
  7. Zhu X. H., Wei Z. R., Jin Y. R., Xiang A. P., Growth and characterization of a  $\text{PbI}_2$  single crystal used for gamma ray detectors // Cryst. Res. Technol. – 2007. – V.42. – N5. – P.456–459.
  8. Переш Е. Ю., Лазарев В. Б., Цигина В. В., Ворошилов Ю. В., Дьордяй В. С., Фазовые равновесия в системах  $\text{TlI-Pb(Sn)I}_2$  и свойства соединений // Журн. неорг. химии – 1980. – Т.25. – №5. – С.1368–1371.
  9. Rabenau A., Kniep R., Phasengleichgewichte in system  $\text{TlI-PbI}_2$  // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1987. – V. 553. – S.219–225.
  10. Beck H. P., Clicque G., Nau H., A study on  $\text{AB}_2\text{X}_5$  compounds (A: K, In, Tl; B: Sr, Sn, Pb; X: Cl, Br, I) // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1986. – V.536. – P. 36–44.
  11. Stoeger W. Die Kristallstrukturen von  $\text{TlPbI}_3$  und  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  // Z. Naturforschung. – 1977. – V. 32. – P. 975–981.
  12. Olekseyuk I. D., Davydyuk H. Ye., Fedonyuk A. A. et. al. Technology and crystal structure of the  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$  monocrystals and some of their physical properties // Pol. J. Chem. – 1997. – V.71. – P. 716–720.
  13. Palosz B., Gierlotka S., Wiktorowska B., Dziag D. Structures of Four New Polytypes of Lead Iodide // Acta Crystallogr. C. – 1985. – Vol.41. – P.1407-1409.
  14. Agrawal V.K., Chadha G.K., Trigunayat G.C. Correlation Between Phenomena of Arcing and Polytypism // Acta Crystallogr. A. – 1970. – Vol.26. – P.140-144.
  15. Minagawa T Five New Polytypes and Polytypic Change in  $\text{PbI}_2$  // J. Appl. Crystallogr. 1979. – Vol.12, – P.57-59.

### Summary

Levkovets S.I., Fochuk P.M., Fedorchuk A.O., Piskach L.V., Parasyuk O.V.

### PHASE DIAGRAM AND CRYSTALLOCHEMICAL PECULIARITIES OF THE COMPOUNDS IN THE $\text{TlI-PbI}_2$ SYSTEM

Phase equilibria in the quasi-binary system  $\text{TlI-PbI}_2$  were investigated by differential thermal and X-ray phase analysis methods. The existence of three compounds,  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$ ,  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$  and  $\text{TlPbI}_3$ , was confirmed which melt congruently at 640, 638 and 633 K, respectively. The existence of the compounds  $\text{Tl}_7\text{PbI}_{13}$  and  $\text{TlPb}_2\text{I}_5$  was not determined. The relationship of the crystal structure of the compounds was analyzed.