

УДК 544.015.4

© Левковець С.І.¹, Фочук П.М.², Федорчук А.О.³, Піскач Л.В.¹,
Карачун А.В.¹, Парасюк О.В.¹, 2016¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі, 13, м. Луцьк, 43025, e-mail: ya.hhhggg@yandex.ua²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012³Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, м. Львів, 79010

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ TlBr–TlI

Методами диференційно-термічного та рентгенівського фазового аналізу вивчено фізико-хімічну взаємодію в системі TlBr–TlI. Підтверджено утворення необмеженої розчинності між бінарними галогенідами із утворенням мінімуму (III тип за класифікацією Розебома). При низьких температурах виявлено розрив розчинності, наявність якого спричинена фазовим перетворенням TlI. Протяжність α -твердого розчину на основі TlBr та високотемпературної модифікації TlI при кімнатній температурі складає 0–88 мол. % TlI, а на основі низькотемпературної модифікації становить менше 5 мол. %.

Ключові слова: диференційно-термічний аналіз, талій (I) йодид, талій (I) бромід, діаграма стану

Бінарні галогеніди Талію та тверді розчини на їх основі є перспективними матеріалами оптоелектроніки, зокрема як напівпровідникові детектори іонізуючого випромінювання [1-3]. Тому, дослідження складних систем на їх основі є цікавим в аспекті пошуку нових детекторних матеріалів. Актуальним виглядає дослідження квазіпотрійної взаємної системи $2TlI + PbBr_2 \rightleftharpoons 2TlBr + PbI_2$, оскільки ще одним компонентом у ній виступає PbI_2 [4], який є одним із класичних детекторних матеріалів, а також ряд потрійних сполук ($TlPbI_3$, Tl_3PbI_5), які визначаються рядом дослідників [5,6] також перспективними для цієї мети. Проте, уже на самому початку роботи ми зіткнулися із необхідністю повторного дослідження чи уточнення декількох обмежуючих систем. Зокрема, це стосується системи TlBr–TlI. Ця система вивчалась неодноразово [7,8] Порівняння усіх побудованих діаграм системи, зроблене зовсім недавно [9], вказує на подібність одержаних результатів у всіх працях – у системі існує необмежена розчинність компонентів у твердому та рідкому станах із утворенням мінімуму (III тип за класифікацією Розебома). Координати точки мінімуму також подібні: 58 мол.% TlI та 693 K [7,8]. Проте, як відомо, Талій йодид характеризується поліморфним перетворенням, яке протікає при 451 K [10], а у всіх вищевказаних працях діаграми системи TlBr–TlI побудовані вище цієї температури. Високотемпературна модифікація (VTM) TlI є ізоструктурною до TlBr – обидві вони

кристалізуються в кубічній структурі (ПГ $Rm\bar{3}m$) з параметрами елементарної комірки $a=0,4205(7)$ нм [11] чи $a=0,4184$ нм [12] для TlI та $a=0,398588$ нм [13] для TlBr. Структура низькотемпературної модифікації (НТМ) TlI ромбічна (ПГ $Cmcm$) з параметрами елементарної комірки $a=0,457(2)$, $b=1,292(1)$, $c=0,524(2)$ нм [14] або $a=0,44844$, $b=1,2519$, $c=0,51214$ нм [15]. Наявність НТМ TlI повинна відповідно впливати на характер фазових рівноваг у системі на його основі. Зауважимо, що вивчення діаграм фазових рівноваг у складних системах, де система TlBr–TlI обмежуюча проводилося в [16,17]. При дослідженні системи Tl_2Te –TlBr–TlI [16] (в тому числі при 300 K) розрив розчинності в них не був врахований. У [17] при побудові ізотермічного перерізу системи TlSe–TlBr–TlI при 423 K установлено, що двофазна область на стороні TlBr–TlI знаходиться в інтервалі 59-72 мол.% TlI (визначено з діаграми), що суперечить результатам [1], у якій одержані кристали складу $TlBr_{0,35}I_{0,65}$.

Отже, з огляду на вищевказане, нами проведено повторне вивчення діаграми фазових рівноваг системи TlBr–TlI.

Експериментальна частина

Для фізико-хімічного дослідження фазових рівноваг у системі TlBr–TlI синтезовано 8 проміжних сплавів у повному концентраційному інтервалі. Вихідними матеріалами для компонування шихти служили розраховані кількості бінарних галогенідів. Методика одержання Талій йодиду описана нами у [18],

а Талій броміду - у [19]. Сплави синтезували безпосереднім сплавленням у вакуумованих і запаяних кварцових ампулах в одноконтурній печі шахтного типу. Спочатку зразки нагрівали до температури 870 К зі швидкістю 50 К/год. Після 6 год витримки, температуру поступово знижували (~ 20 К/год) до кімнатної.

Отримані сплави досліджували методами РФА (дифрактометр ДРОН 4-13 (CuK α -випромінювання), зйомка в інтервалі $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок $0,05^\circ$, експозиція 5с) та ДТА (дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey, Pt/Pt-Rh термопара).

Обговорення результатів

Сполука TlBr нами проіндексована в кубічній сингонії, простора група $Pm\bar{3}m$ ($a=0,39867$ нм), TlI – у ромбічній сингонії, просторова група $Cmcm$, ($a=0,45825(7)$, $b=1,2919(8)$, $c=0,52494(8)$ нм), що добре узгоджується із даними досліджень [13] та [14,15] відповідно.

Рентгенограми проміжних сплавів системи TlBr-TlI представлено на рис. 1. Як видно, вони містять два набори дифракційних відбиттів, що належать вихідним компонентам чи їх суміш. Для усіх дифрактограм, включно

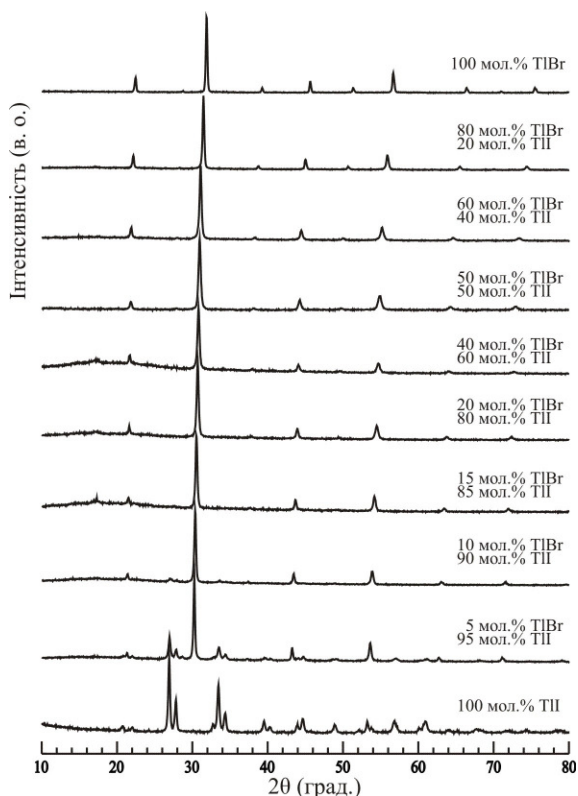


Рис. 1. Дифрактограми сплавів системи TlBr-TlI

із дифрактограмою сплаву, з умістом 88 мол.% TlI характерний набір відбиттів, що належить до кубічної структури Талій броміду, а на дифрактограмах сплавів із умістом 90 та 95 мол.% TlI спостерігається поєднання відбиттів обох фаз.

Зміна періодів елементарних комірок показана на рис. 2. Параметри елементарної комірки для твердого розчину на основі TlBr зростають з $a=0,39867(4)$ до $a=0,41564(5)$ нм, а на основі NT-TlI зменшуються – з $a=0,45825(7)$, $b=1,2919(2)$, $c=0,52494(8)$ до $a=0,4562(5)$, $b=1,28912$, $c=0,5235(5)$ нм. Тобто при 300 К протяжність α -твердого розчину із кубічною структурою становить 0–88 мол. % TlI. β -Твердий розчин на основі NTM-TlI - менший 5 мол.%.

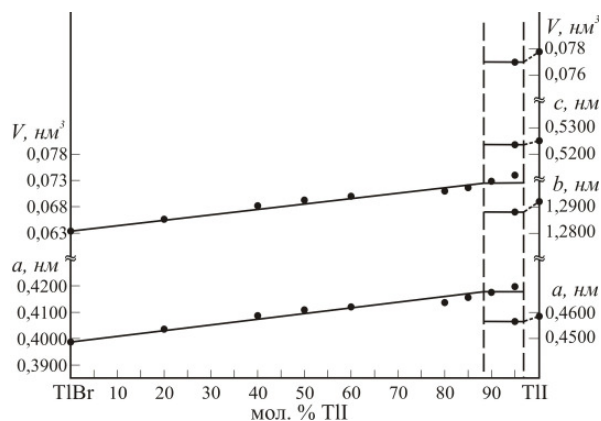


Рис. 2. Зміна параметрів ґраток у сплавах системи TlBr-TlI

Діаграма стану квазібінарної системи TlBr-TlI представлена на рис. 3. Вона узгоджується із літературними відомостями [7-9] щодо рівноваг ліквідус-солідус. Система є III типу за класифікацією Розебома, тобто показує необмежену розчинність між компонентами системи. Положення точки мінімуму додатково не уточнювалося, з огляду на подібність результатів в усіх працях [7-9], хоча загальна тенденція зниження ліній ліквідуса і солідуса, одержаних із наших даних підтверджує літературні відомості. На термограмах проміжних сплавів системи ефектів, пов'язаних із поліморфним перетворенням TlI зафіксовано не було, тому на діаграмі стану область розриву розчинності показана пунктиром.

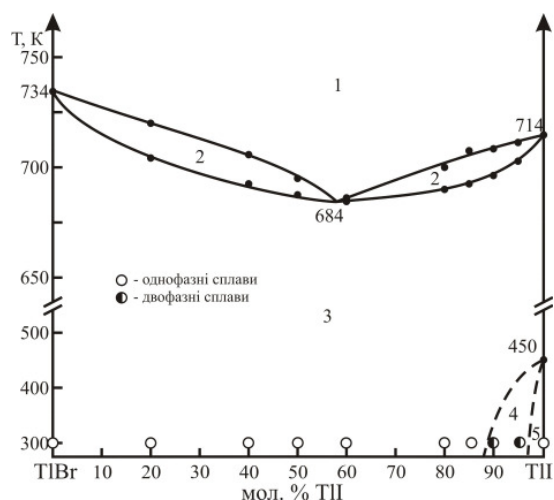


Рис. 3. Діаграма фазових рівноваг системи TlBr–TlI: 1 – L, 2 – L+ α , 3 – α , 4 – α + β , 5 – β

Висновки

Методами фізико-хімічного аналізу досліджено і побудовано діаграму фазових рівноваг квазібінарної системи TlBr–TlI. Підтверджено утворення необмеженого ряду твердих розчинів між TlBr і TlI з мінімумом при 58 мол. % TlI. Зі зниженням температури відбувається частковий розклад твердого розчину, пов'язаний з наявністю фазового перетворення у TlI. Установлено, що при 300 К α -твердий розчин на основі TlBr і TlI займає концентраційний інтервал 0–88 мол. % TlI, а на основі TlBr–TlI – менший 5 мол. %.

Список літератури:

1. Churilov A.V., Ciampi G., Kim H., Higgins W.M., Cirignano L.J., Olschner F., Biteman V., Minchello M., Shah K.S., TlBr and TlBr_xI_{1-x} crystals for γ -ray detectors // *J. Cryst. Growth.* – 2010. – V.312. – P. 1221–1227.
2. Kozlov V., Leskela M., Prohaska T., Schultheis G., Stinger G., Sipila H., TlBr crystal growth, purification and characterisation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* – 2004. – V.531. – P. 165–173.
3. Conway A.M., Voss L.F., Nelson A.J., Beck P.R., Graff R.T., Nikolic R.J., Payne S.A., Kim H., Cirignano L.J., Shah K., Long-term room temperature stability of TlBr gamma detectors // *Proc. of SPIE.* – 2016. – V. 8142. – 81420J-1.
4. David D. C., Burger A., Wang W., James R. B., Schlesmger T. E., Lund J. C., Lead iodide crystals for use in gamma-ray

detection // *SPIE.* – 1992. – V.1734. – P. 146–151.

5. Kocsis M., Proposal for a New Room Temperature X-ray Detector-Thallium Lead Iodide // *IEEE Transactions on nuclear science.* – 2000. – V.47. – N6. – P. 1945–1947.
6. Olekseyuk I. D., Davydyuk H. Ye., Fedonyuk A. A. et. al. Technology and crystal structure of the Tl₃PbI₅ monocrystals and some of their physical properties // *Pol. J. Chem.* – 1997. – V.71. – P. 716–720.
7. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. – М.: Изд. АН СССР, 1961. – Т. 1. – 845 с.
8. Ольская М. А., Постникова О. Н., Федоров П. И. и др. Изучение диаграмм состояния систем TlCl–TlBr и TlBr–TlI методом термического анализа // *Научные труды ГИРЕДМЕТа.* – М.: Металлургия, 1970. – Т. 29. – 160 с.
9. Fedorov P. P., Chernova E. V., Stability of the solid–liquid interface under constitutional undercooling in the crystal growth of TlCl–TlBr and TlBr–TlI solid solutions // *Inorg. Mater.* – 2015 – V.51. – N.9. – P. 903–907.
10. Massalski T.B., I – Tl (Iodine – Thallium). Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition // *ASM Internatoin, Materials Park, Ohio.* – 1990. – V. 3. – P. 2244–2248.
11. Blackman M., Khan I.H., The polymorphism of thallium and other halides at low temperatures // *Doklady Akademii Nauk SSSR.* – 1968. – V. 181. – P. 862–865.
12. Barth T., Lunde G. Contributions to the study of the structure of mixed crystals // *Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw.* – 2002. – V. 1. – P. 1–123.
13. Smakula A., Kalnajs J. Precision determination of lattice constants with a Geiger-counter // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 99. – P. 1737–1743.
14. Helmholtz L. The crystal structure of the low temperature modification of thallos iodide // *Phase Transition.* – 1992. – V. 38. – P. 127–220.
15. Becker D., Beck H. P. Ab initio investigations of (TlI)-type compounds at high pressure // *Z. Krist.* – 2004. – V. 219. – P. 348–358.
16. D.M. Babanly, S.M. Bagheri, A.V. Shevelkov, Z.S. Aliyev. Phase equilibrium in the system Tl₂Te–TlBr–TlI and thermodynamic properties of the solid solution

- $Tl_5Te_2Br_xI_{1-x}$ // *J. Alloys Compds.* – 2013. – V.581. – P. 762-768.
17. I.E. Barchij, E.Yu. Peresh, N.J. Naborets, V.V. Tzigika. The $TlSe-TlBr-TlI$ quasi-ternary system // *J. Alloys Compds.* – 2003. – V.358. – P. 93-97.
18. Левковець С. І., Федорчук А. О., Хижун О. Ю., Фочук П. М., Піскач Л. В., Парасюк О. В., Олексеюк І. Д. Діаграма стану та кристалохімічні особливості структур сполук системи $TlI-PbI_2$ // *Науковий вісник Черн. університету.* – Вип. 753. Хімія. – 2015. – с.108-112.
19. P. Demchenko, O.Y. Khyzhun, P.M. Fochuk, S.I. Levkovets, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk, Single crystal growth, structure and properties of $TlHgBr_3$ // *Optical Materials* – 2015. – V.49. – P.94-99.

Summary

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

PHASE EQUILIBRIA IN THE $TlBr-TlI$ SYSTEM

Phase diagram of the quasi-binary system $TlBr-TlI$ was investigated by physico-chemical analysis methods. The formation of the continuous solid solutions series of $TlBr$ and $HT-TlI$ with a minimum at 58 mol.% TlI was confirmed. Partial decomposition of the solid solution takes place at lower temperature that is related to the phase transition of TlI . It was determined that α -solid solution of $TlBr$ and $HT-TlI$ occupies the concentration range of 0–88 mol.% TlI at 300 K, and that the range based on $LT-TlI$ is smaller than 5 mol.%.