

УДК 544.015.4

© Левковець С.І.¹, Фочук П.М.², Федорчук А.О.³, Піскач Л.В.¹,
Олексеюк І.Д.¹, Парасюк О.В.¹, 2016

¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі, 13, м. Луцьк, 43025, e-mail: ya.hhhggg@yandex.ua

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012

³Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, м. Львів, 79010

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ TlBr–PbBr₂

Методами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів досліджено фізико-хімічну взаємодію в квазібінарній системі TlBr–PbBr₂. Підтверджено існування двох тернарних сполук TlPb₂Br₅ та Tl₃PbBr₅. Уточнено склад сполуки TlPbBr₃ до Tl₂PbBr₄. Встановлено, що Tl₂PbBr₄ кристалізується у власному структурному типі (тригональна сингонія, ПГ P-3m1, a=3,655, c=0,840 нм).

Ключові слова: рентгенофазовий, диференційно-термічний аналіз, талій (I) бромід, плюмбум (II) бромід, діаграма стану

Бінарні броміди талію та плюмбуму є відомими матеріалами для оптоелектроніки, зокрема завдяки широким областям прозорості, представляють інтерес для застосування в ІЧ-оптиці [1]. Так, Плюмбум бромід є відомий акустооптичний матеріал з високими показниками акустооптичної добротності [2,3]. Талій (I) бромід широко використовується в інфрачервоній оптиці для виготовлення оптично прозорих вікон у діапазоні довжин хвиль від 0,46–45 мкм [4]. Також відоме його застосування як напівпровідникового детектора іонізуючого випромінювання, котрий працює при кімнатній температурі [5–8].

У квазібінарній системі, утвореній вищевказаними сполуками, яка досліджувалась у [9,10], відоме існування трьох сполук при складах 33,(3) мол. % TlBr (TlPb₂Br₅), 50 мол. % TlBr (TlPbBr₃) і 75 мол. % TlBr (Tl₃PbBr₅). За даними [9], TlPb₂Br₅ і Tl₃PbBr₅ утворюються конгруентно при 668 К та 665 К, а за даними [10] – 673 К та 668 К відповідно. Обидвом сполукам властиві енантіотропні фазові перетворення при 580 К (TlPb₂Br₅) та 518 К (Tl₃PbBr₅) [10]. А ось TlPbBr₃ утворюється інконгруентно при 641 К [9] чи 643 К [10] за реакцією: L+Tl₃PbBr₅↔TlPbBr₃. Крім того, в системі протікають три евтектичні процеси при 622 К, 630 К та 657 К [9].

Keller [11,12] установив кристалічну структуру обох поліморфних модифікацій Tl₃PbBr₅, з яких низькотемпературна (НТ) кристалізується у ромбічній структурі (просторова група (ПГ) P₂1₂1₂, a=1,5399, b=0,9063, c=0,8532 нм), а високотемпературна

(ВТ) – у тетрагональній структурі (ПГ P₄, a=0,8903, c=1,5486 нм). Із двох модифікацій TlPb₂Br₅ повністю кристалічна структура розшифрована лише для НТ – структурний тип NH₄Pb₂Cl₅, ПГ P₂1/c, a=0,9304, b=0,8336, c=1,3004 нм β=90° [13,14] або a=0,92957(7), b=0,83407(7), c=1,30131(1) нм, β=89,96(1)° [15]). Електронна структура обох сполук вивчена в [15–17]. Відомостей про кристалічну структуру TlPbBr₃ не знайдено.

Потрійні броміди TlPb₂Br₅ і Tl₃PbBr₅ належать до доволі представницьких груп сполук APb₂Γ₅ і Tl₃PbΓ₅ (A – Tl, K, Rb; Γ – Cl, Br, I) [13,18,19], які на даний час розглядаються як найперспективніші низькоенергетичні фононні матеріали для використання в компактних твердотільних лазерах, що випромінюють у середньому і довгохвильовому ІЧ-діапазоні, з великою перспективою їх застосування для зв'язку в умовах відкритого космосу, для оптичного дистанційного зондування в лідарних системах, дистанційного зондування відбитків пальців, тощо [20]. Вони є малочутливі до вологи при кімнатній температурі і легко легуються рідкоземельними іонами [21,22], прозорі в широкому спектральному діапазоні (від 0,3 до 30 мкм) і для них характерні відносно висока хімічна стабільність, хороші термічні та механічні властивості [20].

Незважаючи на доволі повне вивчення системи TlBr–PbBr₂, ми зіткнулися при дослідженні фазових рівноваг у системі 2Tl+PbBr₂↔2TlBr+PbI₂, де вона виступає як обмежуючою, із деякими протиріччями,

пов'язаними із наявністю сполуки еквімолярного складу, що і стало причиною її повторного вивчення.

Експериментальна частина

Для фізико-хімічного дослідження системи $\text{TlBr}-\text{PbBr}_2$ синтезовано 15 сплавів у повному концентраційному інтервалі. Вихідними матеріалами для компонування шихти служили розраховані кількості бінарних бромідів TlBr і PbBr_2 . Талій (I) бромід одержували за допомогою реакції обміну між насиченими водними розчинами талій (I) нітрату та калій броміду. Отриманий осад висушували та запаяним у вакуумованій кварцовій ампулі очищували за допомогою 30-кратного зонного плавлення. Наступним етапом очистки була спрямована кристалізація на установці Бріджмена-Стокбаргера. Швидкість переміщення ростового контейнера становила 20 мм на добу. Отриманий монокристал був прозорим, світло-жовтого кольору. PbBr_2 отримували реакцією обміну між плюмбум (II) нітратом і калій бромідом. Очистка його була подібною до очистки TlBr .

Сплави синтезували безпосереднім сплавленням розрахованих кількостей бінарних бромідів у вакуумованих і запаяних кварцових ампулах у печі шахтного типу. Режим синтезу обирали, враховуючи температури плавлення компонентів системи, вихідних речовин, що входять у шихту та їх властивостей. Спочатку зразки нагрівали до температури 800 К із швидкістю 50 К/год, потім до 870 К зі швидкістю 30 К/год. Після 6 год витримки, температуру поступово знижували (~ 20 К/год) до кімнатної температури.

Отримані сплави досліджували рентгенофазовим і диференційно-термічним методами аналізу. РФА проводився методом порошку на дифрактометрі ДРОН 4–13 (CuK_α -випромінювання, інтервал запису, $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція – 5с). Запис кривих ДТА проводився на дериватографі системи Paulik–Paulik–Erdey з використанням Pt/Pt-Rh термопари.

Обговорення результатів

На рис. 1 зображено одержані дифрактограми сплавів системи $\text{TlBr}-\text{PbBr}_2$. Як видно,

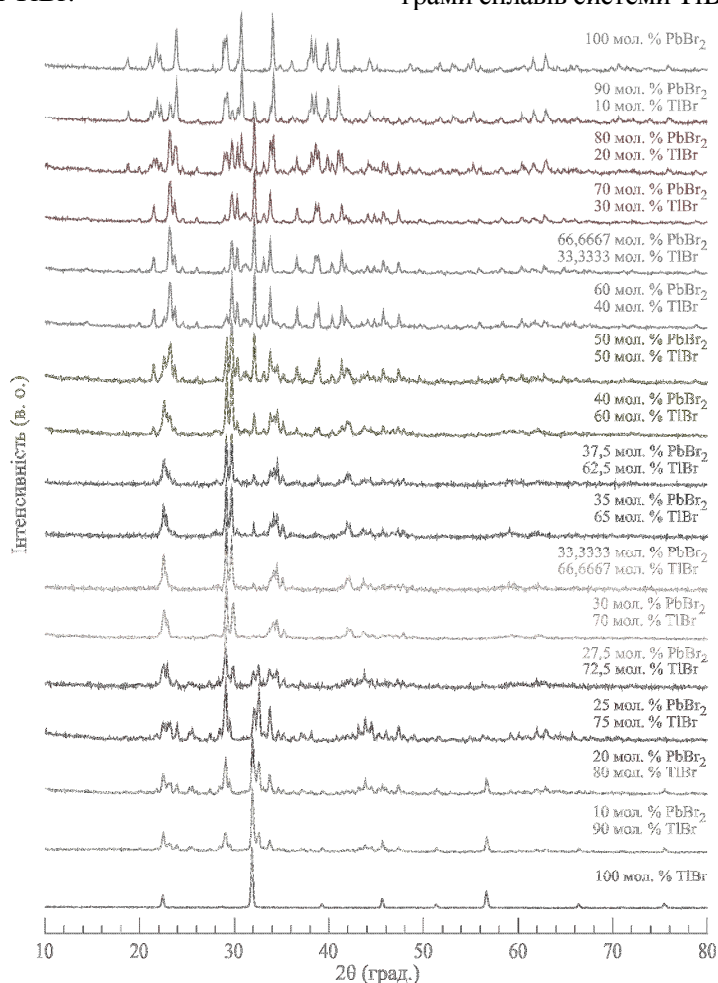


Рис. 1. Дифрактограми сплавів системи $\text{PbBr}_2-\text{TlBr}$.

дифрактограми сплавів фіксують п'ять наборів дифракційних відбиттів індивідуальних фаз, два із яких відповідають бінарним компонентам, інші три – потрійним сполукам, що утворюються внаслідок фізико-хімічної взаємодії у системі.

НТ- Tl_3PbBr_5 добре проіндексувалась в ромбічній структурі, ПГ $P2_12_1$ ($a=1,53815(8)$, $b=0,90582(8)$, $c=0,85274(9)$ нм), а НТ- $TlPb_2Br_5$ – у моноклінній ПГ $P2_1/c$, ($a=0,92938(7)$, $b=0,83387(8)$, $c=1,30105(3)$ нм, $\beta=89,889(1)^\circ$), що узгоджується із даними попередніх досліджень [11,13-15].

Дифрактограма сплаву зі складом 50 мол.% $TlBr$, що відповідає формулі $TlPbBr_3$, містить у своєму складі дифракційні відбиття двох фаз, основною з яких є НТ- $TlPb_2Br_5$. Пораховані параметри елементарної комірки для неї ($a=0,9285(1)$, $b=0,83011(9)$, $c=1,29434(8)$ нм, $\beta=89,750(1)^\circ$) також це підтверджують. Інший набір дифракційних відбиттів із меншою інтенсивністю належить, як це видно із рис. 1, до фази, що утворюється при складі 66,(6) мол.% $TlBr$. Тобто нами підтверджено наявність і третьої проміжної фази у системі, проте її склад відрізняється від наведеного у [9,10] і відповідає формулі Tl_2PbBr_4 . Методом монокристал розшифрована кристалічна структура Tl_2PbBr_4 . Установлено, що вона кристалізується в новому структурному типі і належить до тригональної сингонії (ПГ $P-3m1$) з параметрами елементарної комірки $a=3,655(3)$, $c=0,840(5)$ нм). Детально кристалічна структура Tl_2PbBr_4 буде представлена в окремому повідомленні.

Результати, одержані за допомогою диференційно-термічного та рентгенофазового аналізу, дозволили побудувати уточнений варіант діаграми фазових рівноваг системи $TlBr-PbBr_2$ (рис. 2). Сполуки $TlPb_2Br_5$ і Tl_3PbBr_5 утворюються конгруентно при 667 К та 663 К відповідно і володіють вузькими областями гомогенності, що узгоджується із даними [9,10]. Поліморфні перетворення для $TlPb_2Br_5$ та Tl_3PbBr_5 відбуваються за температур 580 К та 509 К відповідно. Tl_2PbBr_4 утворюється інконгруентно за реакцією: $L+\beta-Tl_3PbBr_5 \leftrightarrow Tl_2PbBr_4$ при 647 К. Три евтектичні процеси протікають при

- 612 К ($L \leftrightarrow PbBr_2 + \beta-TlPb_2Br_5$),
- 628 К ($L \leftrightarrow \beta-TlPb_2Br_5 + Tl_2PbBr_4$)
- та 659 К ($L \leftrightarrow \beta-Tl_3PbBr_5 + TlBr$).

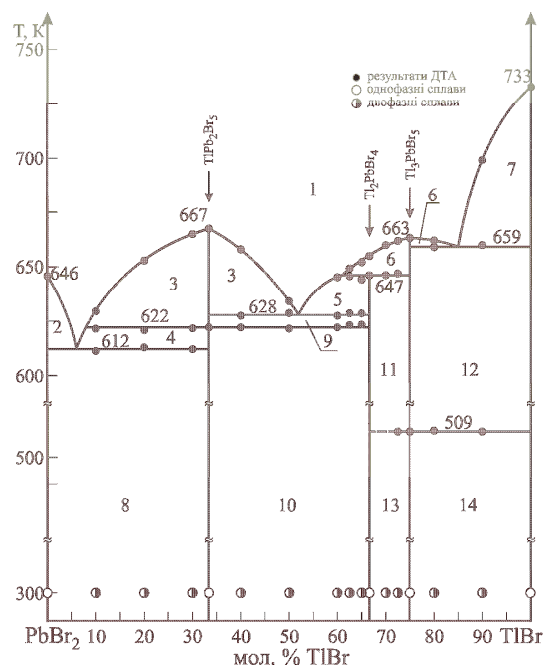


Рис. 2. Діаграма стану системи $PbBr_2-TlBr$:

- 1 – L, 2 – L+ $PbBr_2$, 3 – L+ $\beta-TlPb_2Br_5$,
- 4 – L+ Tl_2PbBr_4 , 5 – L+ $\beta-Tl_3PbBr_5$, 6 – L+ $TlBr$,
- 7 – $PbBr_2+\beta-TlPb_2Br_5$, 8 – $Tl_2PbBr_4+\beta-TlPb_2Br_5$,
- 9 – $\beta-Tl_3PbBr_5+Tl_2PbBr_4$, 10 – $\beta-Tl_3PbBr_5+TlBr$,
- 11 – $PbBr_2+\alpha-TlPb_2Br_5$, 12 – $Tl_2PbBr_4+\alpha-TlPb_2Br_5$,
- 13 – $Tl_2PbBr_4+\alpha-Tl_3PbBr_5$, 14 – $\alpha-Tl_3PbBr_5+TlBr$.

Кристалографічні особливості сполук у системі $TlBr - PbBr_2$

Кристалічну структуру сполуки $PbBr_2$ [23] можна представити як укладку тригональних призм з трьома додатковими атомами проти бокових граней рис.3, а, тоді як оточення атомів талію у структурі сполуки $TlBr$ [24] – у вигляді кубів рис.3,б.

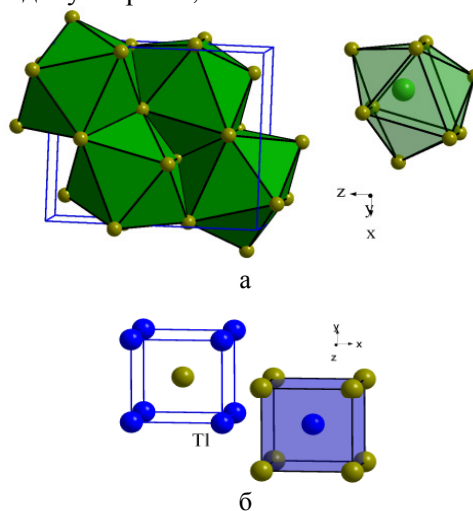


Рис. 3. Координаційне оточення атомів Pb у структурі сполуки $PbBr_2$ та атомів Tl у структурі сполуки $TlBr$

Взаємодія компонентів у системі $TlBr-PbBr_2$ приводить до утворення двох тернарних сполук $TlPb_2Br_5$ та Tl_3PbBr_5 що має дві поліморфні модифікації $HT-Tl_3PbBr_5$ [11] та $BT-Tl_3PbBr_5$ [12]. Кристалічну структуру цих тернарних сполук можна представити як укладки тригональних призм з різним числом додаткових атомів проти бокових граней, як представлено на рис.4-6. Зауважимо, що зі збільшенням вмісту талію координаційне оточення атомів металічного компонента зменшується і стає все більш асиметричним. Як видно з рис.4-6, у тернарних сполуках мотив найближчого координаційного оточення атомів Pb залишається незмінним – у вигляді тригональних призм з різним числом додаткових атомів.

Щодо атомів Tl , то його оточення в тернарних сполуках зазнає змін у порівнянні з вихідною структурою в бінарному броміді. Можна сподіватись що тенденція з координаційного оточення атомів буде аналогічною й у структурі сполуки Tl_2PbBr_4 .

Висновки

З використанням методів фізико-хімічного аналізу (РФА, ДТА) побудовано діаграму стану квазібінарної системи $TlBr-PbBr_2$. Підтверджено існування двох сполук $TlPb_2Br_5$ і Tl_3PbBr_5 , котрі утворюються конгруентно при 667 К та 663 К відповідно та є диморфними. Уточнено склад сполуки Tl_2PbBr_4 , яка в попередніх працях [9,10] описувалася формулою $TlPbBr_3$.

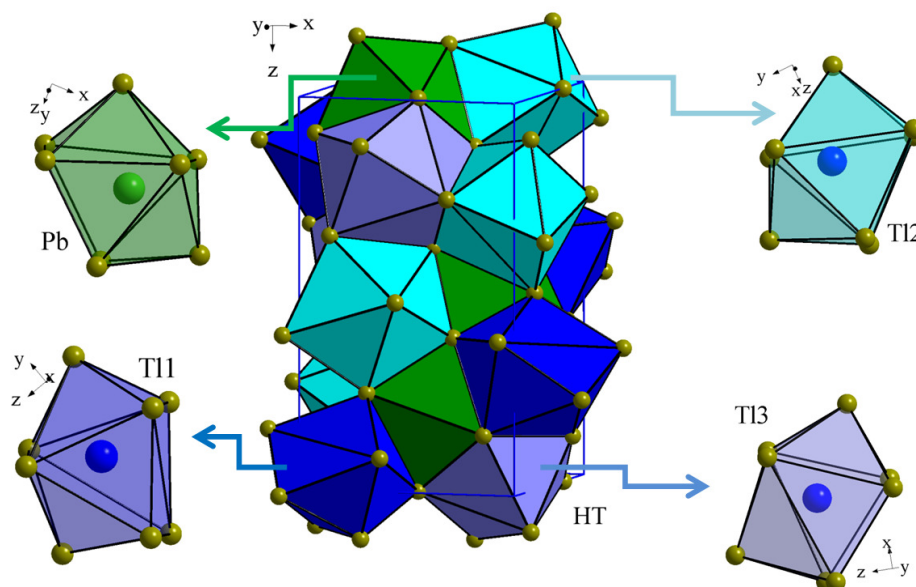


Рис. 4. Координаційне оточення атомів металічного компонента в структурі сполуки $BT-Tl_3PbBr_5$.

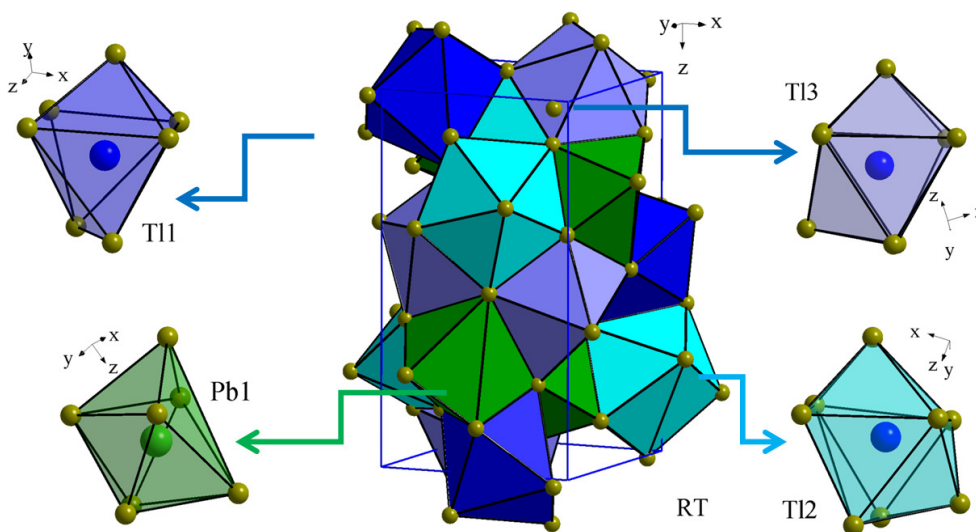
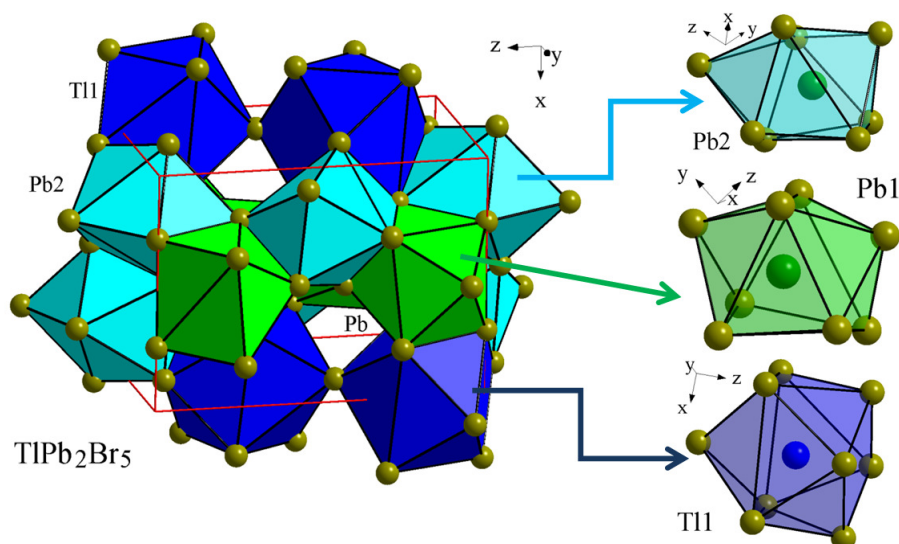


Рис. 5. Координаційне оточення атомів металічного компонента у структурі сполуки $HT-Tl_3PbBr_5$.

Рис. 6. Координаційне оточення атомів металічного компонента у структурі сполуку HT-TlPb₂Br₅.

Установлено, що її утворенню відповідає перитектичний процес $L + \beta\text{-Tl}_3\text{PbBr}_5 \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{PbBr}_4$, який протікає при 647 К. Tl_2PbBr_4 кристалізується у власному структурному типі із тригональною просторовою групою $P\text{-}3m1$ та параметрами елементарної комірки $a=3,655(3)$, $c=0,840(5)$ нм. Проведено порівняльну характеристику сполук у дослідженій системі за координаційним оточенням атомів катіонів.

Список літератури

1. Зайцева И. Я. Взаимодействие в тройной системе $\text{HgBr}_2\text{-PbBr}_2\text{-CsBr}$ / И. Я. Зайцева, И. С. Ковалева, В. А. Федоров // Журн. Неорган. химии. – 2007. – Т. 52. – № 6. – С. 1012–1016.
2. Zamkov A.V., Kokov I.T., Anistratov A.T., The acousto-optical properties and photoelasticity of PbBr_2 single crystals // Phys. Stat. Sol. (a) – 1983. – V. 79. – P. K177-K180.
3. Gottlieb M., Goutzoulis A.P., Singh N.B., High-performance acousto-optic materials: Hg_2Cl_2 and PbBr_2 // Opt. Eng. – 1992. – V. 31. – P. 2110-2117.
4. Polycrystalline fiber optical waveguides for infrared transmission / [Pinnow D. A., Gentile A. L., Standlee A. G. et. al.] // Appl. Phys. Lett. – 1978. – V. 33. – № 1. – P. 28–29.
5. TlBr crystal growth, purification and characterisation [Kozlov V., Leskela M., Prohaska T. et. al.] // Nucl. Instr. and Meth. A. – 2004. – V. 531. – P. 165–173.
6. TlBr and $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$ crystals for γ -ray detectors / [Churilov A.V., Ciampi G., Kim H. et. al.] // J. Cryst. Growth. – 2010. – V. 312. – P. 1221–1227.
7. Recent development of TlBr gamma-ray detectors / [Hitomi K., Tada T., Kim S.-Y. et. Al.] // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2011. – V. 58. – № 4. – P. 1987–1991.
8. Long-term room temperature stability of TlBr gamma detectors / [Conway A. M., Voss L. F., Nelson A. J. et. al.] // Proc. of SPIE. – 2016. – V. 8142. – 81420J-1.
9. Binary systems formed by Lead Bromide with (Li, Na, K, Cs and Tl)Br: a DTA and diffractometric study / M. Cola, V. Masarotti, R. Riccardi, C. Sinistri // Zeitschrift fur Naturforsch. – 1971. – № 26. – P. 1328–1332.
10. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Цигика В.В., Черешня В.М., Дьордй В.С., Стасюк Н.П., Фазовые равновесия в системах TlBr-PbBr_2 , TlI-GeI_2 и свойства соединений // Журн. неорган. химии. – 1982. – Т. 27. – С. 2943-2947.
11. Keller H. L. Tief-Tl₃PbBr₅, Darstellung und Kristallstruktur // Z. Anorg, Allg. Chem. – 1981. – V. 482. – P. 154–162.
12. Keller H. L. Darstellung und Kristallstruktur von hoch-Tl₃PbBr₅ // J. Less-Common Metals. – 1981. – V. 78. – P. 281–286.
13. Beck H.P., Clicque G., Nau H., A Study on AB_2X_5 Compounds (A: K, In, Tl; B: Sr, Sn, Pb; X: Cl, Br, I) // Z. Anorg, Allg. Chem. – 1986. – V. 536. – P. 35–44.
14. Ras F.G., Ijdo D.J.W., Verschoor G.C., Ammonium dilead chloride // Act. Crystallogr. B. – 1977. – V. 33. – P. 259–260.

15. Khyzhun O.Y., Bekenev V.L., Denysyuk N.M., Kityk I.V., Rakus P., Fedorchuk A.O., Danylchuk S.P., Parasyuk O.V., Single crystal growth and the electronic structure of TlPb_2Br_5 // *Optical Materials* – 2013. – V.36. – P.251–258.
16. O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, O.V. Parasyuk, S.P. Danylchuk, N.M. Denysyuk, A.O. Fedorchuk, N. AlZayed, I.V. Kityk, Single crystal growth and the electronic structure of Tl_3PbBr_5 , a novel material for non-linear optics // *Optical Materials* – 2013. – V.35. – P.1081–1089.
17. Denysyuk N.M., Bekenev V.L., Karpets M.V., Parasyuk O.V., Danylchuk S.P., Khyzhun O.Y., Electronic structure of the high-temperature tetragonal Tl_3PbBr_5 phase // *J. Alloys Compds* – 2013. – V. 576. – P. 271–278.
18. Becker D., Beck H.P. High pressure study of $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$ type compounds. I. Structural Parameters and their evolution under high pressure // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2004. – V. 630. – P. 1924–1932.
19. Халькогенідні та галогенідні напівпровідникові фази в системах $\text{Me}^{\text{I}}(\text{Me}^{\text{II}}, \text{Me}^{\text{III}})\text{-B}^{\text{IV}}\text{-X}(\text{Г})$ / Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Горгут Г.П. та ін. – Деп. ДПНТБ України 28.02.95, N540-Ук95. – 209 с.
20. Денисюк Н.М. Електронна структура і оптичні властивості сполук APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 (A=K, Rb, Tl; X=Cl, Br, I) – перспективних матеріалів нелінійної оптики / Автореф. дис. ... канд. ф.-м. наук. – Київ. – 2016.
21. Ferrier A., Velázquez M., Moncorgé R. Spectroscopic characterization of Er^{3+} -doped Tl_3PbBr_5 for midinfrared laser application // *Phys. Rev. B* – 2008. – V.77. – P. 075122 (1–11).
22. Ferrier A., Velázquez M., Doualan J.-L., Moncorgé R. Pr^{3+} -doped Tl_3PbBr_5 : a non-hygroscopic, non-linear and low-energy phonon single crystal for the mid-infrared laser application // *Appl. Phys. B* – 2009. – V. 95. – P. 287–291.
23. Lumbreras M., Protas J., Jebbari S., Dirksen G.J., Schoonman J. Structure and ionic conductivity of mixed halides // *Solid State Ionics.* – 1986. – V.20. – P. 295–304.
24. Haav A.A., Muirsepp T.K. X-ray diffraction study of the system RbBr-TlBr // *Kristallografiya.* – 1973. V. 18. P. 747–750.

Summary

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

PHASE EQUILIBRIA IN THE TlBr-PbBr_2 SYSTEM

Phase diagram of the quasi-binary system TlBr-PbBr_2 was investigated using physico-chemical analysis methods (XRD, DTA). The existence of two compounds, TlPb_2Br_5 and Tl_3PbBr_5 , was confirmed. The compounds form congruently at 667 K and 663 K, respectively, and are dimorphous. The composition of the compound Tl_2PbBr_4 was refined that was in the previous works [9,10] reported as TlPbBr_3 . It was determined that it forms in the peritectic process $\text{L}+\beta\text{-Tl}_3\text{PbBr}_5\leftrightarrow\text{Tl}_2\text{PbBr}_4$ at 647 K. Tl_2PbBr_4 crystallizes in an own structure type in the trigonal space group $P\bar{3}m1$ with unit cell parameters $a=3,655(3)$, $c=0,840(5)$ nm. A comparative characteristic of the compounds in the investigated system on the basis of the second coordination surrounding of cations was performed.