

УДК 546.536.42

СИСТЕМА  $\text{SnSe}_2\text{--TlBiSe}_2$ 

Козьма А.А., Переш С.Ю., Барчій І.Е., Цигика В.В., Барчій О.І.

*Ужгородський національний університет, 88000, Україна, м.Ужгород, вул.Підгірна 46*

Серед розмаїття неорганічних функціональних матеріалів особливе місце займають складні халькогеніди. Однією з причин цього є те, що у порівнянні, наприклад, з оксидними матеріалами халькогеніди ( завдяки наявності у своєму складі халькогенів ) мають більшу поляризованість, яка суттєво розширює робоче вікно оптичної прозорості халькогенідних матеріалів в ІЧ діапазоні. Крім того відомо, що окремі представники складних халькогенідних сполук є перспективними акустооптичними матеріалами, проявляють сегнетоелектричні властивості, мають обнадійливі нелінійно-оптичні характеристики. А бінарні та тернарні халькогеніди, що реалізуються в системах  $\text{Tl-Me}^{\text{III(IV)}}$ -халькоген, володіють високими термоелектричними показниками.

З огляду на сказане, за останній час все більше уваги приділяється дослідженню характеру взаємодії компонентів у складних халькогенідних системах, одержанню та вивченню властивостей тернарних сполук ( або твердих розчинів ), що утворюються в цих системах. Дана робота присвячена дослідженню квазібінарного перерізу  $\text{SnSe}_2\text{--TlBiSe}_2$  квазіпотрійної системи  $\text{Tl}_2\text{Se--SnSe}_2\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ .

Аналіз раніше одержаних результатів показав, що квазіподвійна система  $\text{Tl}_2\text{Se--SnSe}_2$  характеризується утворенням трьох проміжних сполук –  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ , які плавляться конгруентно при 715 і 730 К відповідно, а також  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ , що утворюється за перитектичною реакцією  $\text{L+SnSe}_2 \rightleftharpoons \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  при 723 К і твердофазно розкладається  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5 \rightleftharpoons \text{SnSe}_2 + \text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  при 655 К [1,2]. У системі  $\text{Tl}_2\text{Se--Bi}_2\text{Se}_3$  утворюються тернарні сполуки  $\text{TlBiSe}_2$  і  $\text{Tl}_9\text{BiSe}_6$ , які плавляться з відкритим

максимумом при 989 та 786 К відповідно [3]. Відомості про утворення проміжних сполук у системі  $\text{SnSe}_2\text{--Bi}_2\text{Se}_3$  у літературі відсутні.

Триангуляція системи  $\text{Tl}_2\text{Se--SnSe}_2\text{--Bi}_2\text{Se}_3$  на основі експериментальних досліджень методами диференційно-термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів показала, що досліджувана квазіпотрійна система ділиться чотирма квазібінарними перерізами  $\text{SnSe}_2\text{--TlBiSe}_2$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--TlBiSe}_2$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--TlBiSe}_2$  та  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--Tl}_9\text{BiSe}_6$  на п'ять вторинних квазіпотрійних систем  $\text{SnSe}_2\text{--TlBiSe}_2\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{SnSe}_2\text{--Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--TlBiSe}_2$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--TlBiSe}_2$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--TlBiSe}_2\text{--Tl}_9\text{BiSe}_6$  та  $\text{Tl}_2\text{Se--Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--Tl}_9\text{BiSe}_6$ , які потребують подальшого вивчення [4].

Синтез вихідних бінарних селенідів талію (I), стануму (IV) та бісмуту (III) проводили з елементарних компонентів [5-7]. Сполуку  $\text{TlBiSe}_2$  одержували сплавленням стехіометричних кількостей бінарних  $\text{Tl}_2\text{Se}$  та  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Використовували компоненти наступного ступеня чистоти: Талій марки Тl-000, Станум ОВЧ-000, Вісмут Ос.ч.11-4, Селен Ос.ч.17-3. Одержані селеніди додатково очищували методом зонної перекристалізації. Контроль за ступенем чистоти здійснювали хіміко-спектральним аналізом на приладі ИСП-30. Ступінь чистоти вихідних речовин (за вмістом домішок Al, Fe, Cd, Cu, Ag, Bi, Pb, Si) складала  $2 \times 10^{-4} \div 3 \times 10^{-5}$  мас.%. У ході виконання експериментальних досліджень використовували класичні методи фізико-хімічного аналізу. ДТА здійснювали за методикою [8]. Контроль за швидкістю нагрівання та охолодження (250-320 град/год) проводили з використанням програмованого пристрою РИФ-101. Температуру реєстрували хромель-

алюмелевою термопарою з точністю  $\pm 5$  К. РФА проводили методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3М ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання, Ni-фільтр) [9]. Інтенсивність рефлексів оцінювали за площиною піків і нормували за стобальною

шкалою. Кристалохімічні параметри вихідних сполук розраховували з використанням програми Unit Cell [10], які наведено у таблиці 1.

Таблиця 1.

Кристалохімічні параметри сполук у системі  $\text{SnSe}_2\text{-TlBiSe}_2$ 

Сполука		Сингонія	Пр. група	Параметри комірки, нм	$\rho_{\text{рентг}}$ , г/см <sup>3</sup>
SnSe <sub>2</sub>	літ. [11]	тригон.	P-3m1	a=0,3811; c=0,6137; $\gamma=120$	5,94
	розрах.	тригон.	P-3m1	a=0,3814; c=0,6254; $\gamma=120$	5,83
TlBiSe <sub>2</sub>	літ. [12]	тригон.	R-3mH	a=0,4240; c=2,2330; $\gamma=120$	8,19
	розрах.	тригон.	R-3mH	a=0,4260; c=2,2354; $\gamma=120$	8,10

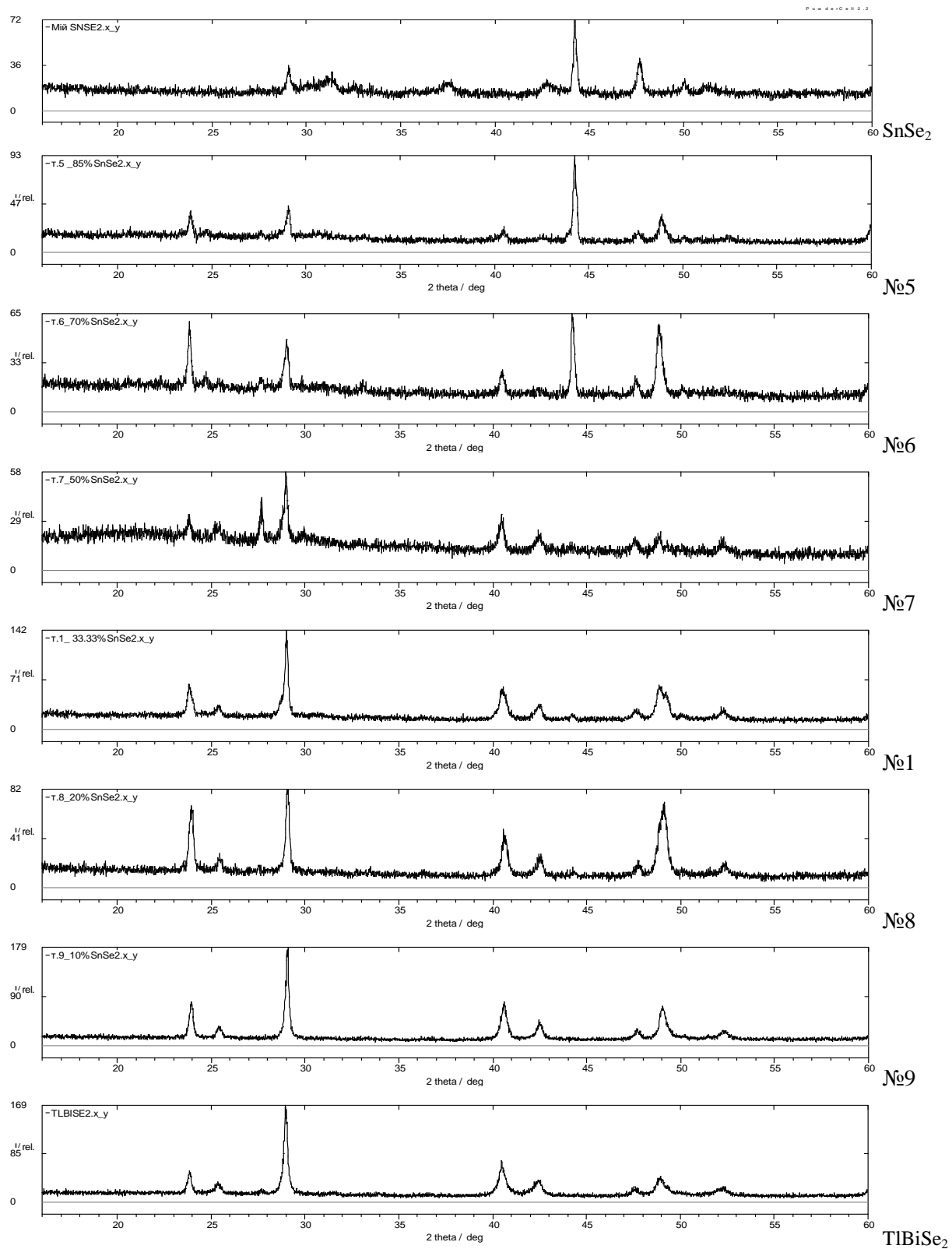
Для вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії в системі  $\text{SnSe}_2\text{-TlBiSe}_2$  синтезовано 8 сплавів у всьому концентраційному інтервалі. Сплави одержували сплавленням необхідних кількостей бінарного селеніду талію(I) з тернарною сполукою TlBiSe<sub>2</sub> прямим однотемпературним методом у вакуумованих до 0,13 Па кварцових

ампулах. Максимальна температура синтезу складала 1053 К, нагрів до максимальної температури здійснювали із швидкістю 100 град/год. З метою приведення сплавів у рівноважний стан їх гомогенізували при 423 К протягом 336 годин з наступним загартуванням. Одержані сплави досліджували методами ДТА і РФА (таблиця 2, рис.1).

Таблиця 2.

Результати ДТА та РФА сплавів системи  $\text{SnSe}_2\text{-TlBiSe}_2$ .

№ сплаву	Склад сплавів, моль.%		Температура ендотермічних ефектів, К	Фазовий склад сплавів
	SnSe <sub>2</sub>	TlBiSe <sub>2</sub>		
	100,0	0	918	$\alpha$
5	85,0	15,0	723, 840	$\alpha+\beta$
6	70,0	30,0	730, 786	$\alpha+\beta$
7	50,0	50,0	727, 791	$\alpha+\beta$
1	33,3	66,7	723, 873	$\alpha+\beta$
8	20,0	80,0	687, 898	$\alpha+\beta$
9	10,0	90,0	852, 953	$\beta$
	0	100	979	$\beta$

Рис.1. Дифрактограми сплавів системи SnSe<sub>2</sub>-TlBiSe<sub>2</sub>

На основі одержаних результатів побудовано діаграму стану системи  $\text{SnSe}_2\text{--TiBiSe}_2$  (рис.2).

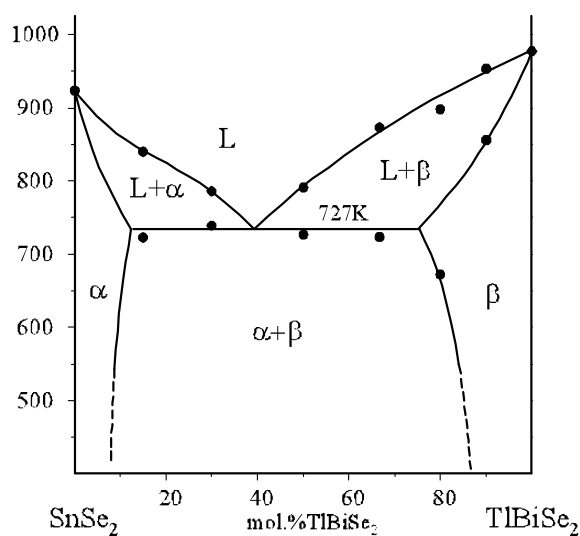


Рис.2. Діаграма стану системи  $\text{SnSe}_2\text{--TiBiSe}_2$

Досліджувана система є квазібінарним перерізом загальної квазіпотрійної системи  $\text{Ti}_2\text{Se--SnSe}_2\text{--Bi}_2\text{Se}_3$  і відноситься до евтектичного типу взаємодії (V тип діаграм стану за Розебомом). У системі утворюються граничні тверді розчини на основі вихідних компонентів:  $\alpha$  – на основі бінарного  $\text{SnSe}_2$ ,  $\beta$  – на основі тернарної сполуки  $\text{TiBiSe}_2$ . Гілки первинних кристалізацій перетинаються у евтектичній точці з координатами 40 моль%  $\text{TiBiSe}_2$  (727 K). Нонваріантний рівноважний евтектичний процес характеризується взаємодією  $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ . Граничні тверді розчини на основі  $\alpha$ - та  $\beta$ -фаз при температурі евтектичного перетворення не перевищують 10 та 25 моль.% відповідно. З пониженням температури спостерігається звуження областей гомогенності.

Утворення нових проміжних фаз у системі  $\text{SnSe}_2\text{--TiBiSe}_2$  не зафіксовано.

## Література

1. Барчий І.Е., Глух О.С., Переш Е.Ю., Цигика В.В. Система  $\text{Ti}_4\text{GeSe}_4\text{--Ti}_2\text{Se--Ti}_4\text{SnSe}_4$  // ЖНХ.– 2005.– Т.50, №5.– С. 835–837.
2. Барчий І.Е., Глух О.С., Переш Е.Ю., Цигика В.В., Сабов М.Ю. Система  $\text{Ti}_2\text{GeSe}_3\text{--Ti}_4\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_4\text{--Ti}_2\text{SnSe}_3$  // Укр. хім. журнал.– 2006.– Т.72, №7.–С. 6–10.
3. Барчий І.Е., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Ворошилов Ю.В., Ткаченко В.И. Фазовые равновесия в системах  $\text{Ti}_2\text{Se}(\text{Te})\text{--Bi}_2\text{Se}_3(\text{Te}_3)$ ,  $\text{Ti}_9\text{Bi--Se}(\text{Te})$  и свойства образующихся соединений. // Неорган. материалы. –1988. Т.24, №11. –С.1791–1795.
4. Козьма А.А., Барчий І.Е., Переш Е.Ю., Барчий О.І. Триангуляція квазіпотрійної системи  $\text{Ti}_2\text{Se--SnSe}_2\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ . // Proceeding of IV International workshop “RNAOPM’2008”. Lutsk, June 1–5, 2008, p.40–42.
5. Рипан Р., Читяну И. Неорганическая химия. М.: Мир, 1971. Т.1. С.560.
6. Мелех Б.Т., Степанова Н.Б., Фомина Т.А., Семенкович С.А. Термодинамические свойства соединений в системе олово-селен // Ж. физ. химии.– 1971.– Т.55, № 8.– С. 2018–2020.
7. Оболичник В.А. Селениды. М.:Металлургия. 1972. С.296.
8. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. С.395.
9. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир, 1972. С.384.
10. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. // Mineralogical Magazine. –1997. –V.61. –P.65–77.
11. Palosz B., Salje E. Lattice parameters and spontaneous strain in  $\text{AX}_2$  polytypes:  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{SnS}_2$  and  $\text{SnSe}_2$ . // Journal of Applied Crystallography. –1989, –V.22, –P.622–623.
12. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Киш З.З., Лада Л.В. Фазовые равновесия в системе  $\text{Ti--Pb--Te}$  и кристаллическая структура соединений  $\text{Ti}_4\text{B}(\text{IV})\text{X}_3$  и  $\text{Ti}_9\text{B}(\text{V})\text{X}_6$ . // Неорган. материалы. –1988, –Т.24. –С.1479–1484

## THE $\text{SnSe}_2\text{--TiBiSe}_2$ SYSTEM

Kozma A.A., Peresh E.Yu., Barchij I.Y., Tsygyka V.V., Barchij O.I.

The physicochemical interaction was studied in the  $\text{SnSe}_2\text{--TiBiSe}_2$  system. The phase diagram was plotted. The  $\text{SnSe}_2\text{--TiBiSe}_2$  system is characterized by the eutectic type of interaction  $L \leftrightarrow \text{SnSe}_2 + \text{TiBiSe}_2$  (40 mol.%  $\text{TiBiSe}_2$ , 727 K). The limited solid solution on the base of binary selenides  $\text{SnSe}_2$  ( $\alpha$ ) and ternary  $\text{TiBiSe}_2$  ( $\beta$ ) compounds are formed in the quasibinary system.