

УДК: 546.683+546.23+546.87+546.185+546.23+546.863+544.015.3

<sup>1</sup>Сабов В.І., н.с.; <sup>2</sup>Барчій І.Є., д.х.н., проф.; <sup>2</sup>Поторій М.В., д.х.н., проф.;  
<sup>3</sup>Соломон А.М., к.ф.-м.н., с.н.с.; <sup>2</sup>Сабов М.Ю., к.х.н., доц.**ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ TlBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>–TlSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>**<sup>1</sup>НДІ Фізики і хімії твердого тіла, кафедра неорганічної хімії<sup>2</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», хімічний факультет,  
вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000, e-mail: szabo@yandex.ru<sup>3</sup>Інститут електронної фізики НАН України,  
вул. Університетська 21, м. Ужгород, 88017

Складні фосфоровмісні халькогеніди, особливо, гексатіо(селено)дифосфати є перспективними сегнетоелектричними фазами. Особливий інтерес викликають тетраарні сполуки загальної формули Me<sup>I</sup>Me<sup>III</sup>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>), де Me<sup>I</sup> – Cu, Ag, Tl; Me<sup>III</sup> – In, Cr, V, Sb, Bi, Al. Ці сполуки можна розглядати як електронні аналоги тернарних сполук Me<sup>II</sup>P<sub>2</sub>X<sub>6</sub>, в яких два катіони двовалентних металів замінено на катіони (Me<sup>+</sup> + Me<sup>III</sup>), зберігаючи при цьому ізоелектронність та аніон (P<sub>2</sub>X<sub>6</sub>)<sup>-4</sup> з (P-P) зв'язками. Ряд таких фаз, для яких відомі кристалічні структури, є шаруватими та мають спільні риси із структурними типами сполук Me<sup>II</sup>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>) [1]. Крім того, їх ізоелектронність з широковідомими сегнето-

електриками Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>) свідчить про потенційну можливість прояву подібних властивостей і у даних тетраарних сполуках. В той же час, наявність спільних катіонів, подібність кристалічних структур, однаковий стехіометричний склад вказують на можливість утворення між тетраарними сполуками типу Me<sup>I</sup>Me<sup>III</sup>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>) твердих розчинів.

Метою даної роботи було дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі TlBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>–TlSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.

Згідно літературних даних, TlBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> та TlSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> кристалізуються в моноклінній сингонії, для TlBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> відомі дві поліморфні модифікації (табл. 1) [2, 3].

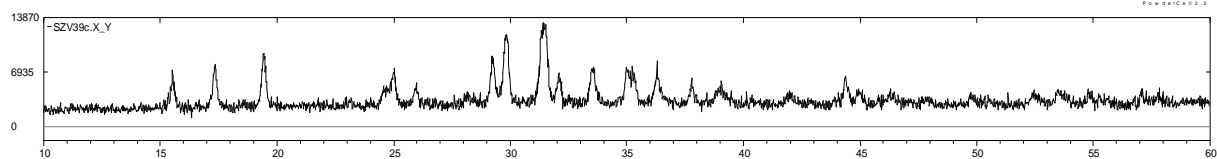
**Таблиця 1.** Кристалографічні параметри вихідних сполук (за літературними даними)

Сполука	Просторова група	Z	Параметри ґратки				Літ.
			a	b	c	β	
α-TlBiP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	P 2 <sub>1</sub> /c	4	12.5390	7.4990	12.2480	113.73(1)	2
β-TlBiP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	P 2 <sub>1</sub> /c	8	12.2500	7.551(8)	22.8340	97.650	2
TlSbP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	P 2 <sub>1</sub>	2	6.8430	7.8410	9.9850	90.770	3

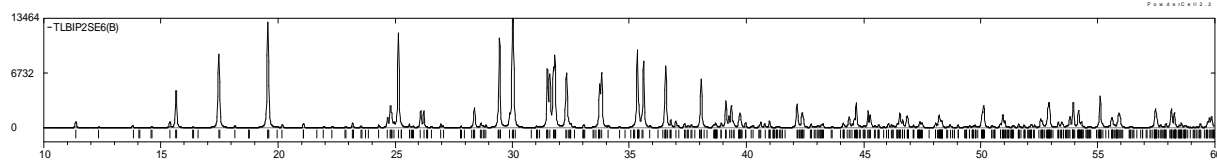
Синтез вихідних тетраарних сполук здійснювали з елементарних компонентів, взятих у стехіометричному співвідношенні. Синтез проводився у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах при температурі 950 К. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 593 К протягом 5 діб.

Ідентифікацію отриманих сполук здійснювали методом диференціального термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів. Співставлення експериментальної дифрактограми TlBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> з розрахованими за літературними даними

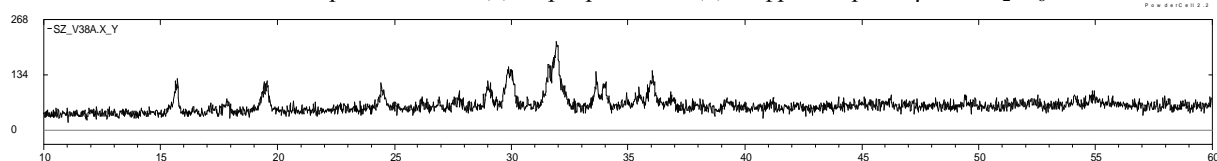
для її α- і β- модифікацій (рис. 1), а також два ендотермічні ефекти на термограмі вказували на те, що за даних умов синтезу, одержано β-модифікацію TlBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> з інконгруентним характером плавлення. На дифрактограмі TlSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> наявна одна система рефлексів, характерна для TlSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (рис. 2). На термограмі TlSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> наявний один ендотермічний ефект, що підтверджує конгруентний характер плавлення. Розраховані параметри ґратки добре узгоджуються з літературними даними (табл. 2).



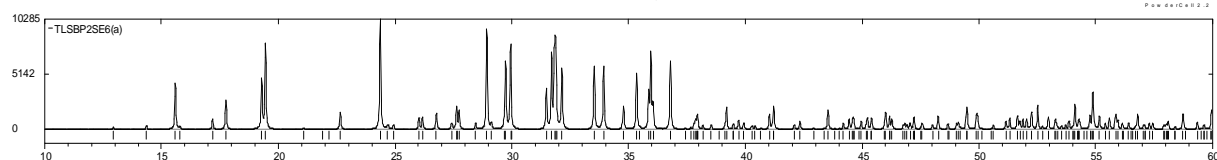
а)



б)

Рис. 1. Експериментальна (а) та розрахована (б) дифрактограми  $\beta$ -TlBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.

а)



б)

Рис. 2. Експериментальна (а) та розрахована (б) дифрактограми TlSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.

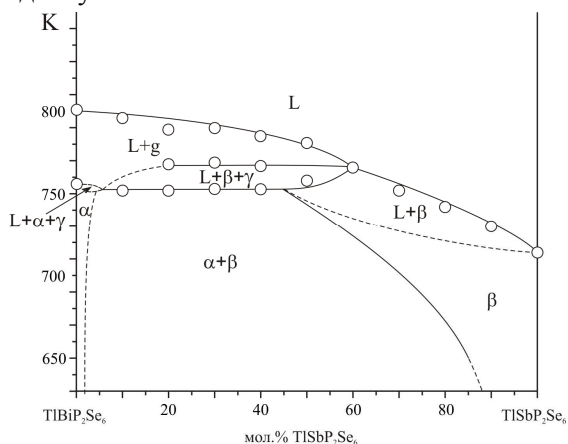
Таблиця 2. Кристалографічні дані вихідних сполук (розраховані з експериментальних даних)

Сполука	Просторова група	Z	Параметри ґратки			
			a	b	c	$\beta$
TlSbP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	P 2 <sub>1</sub>	2	6.8306	7.7927	9.9700	90.8152
TlBiP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	P 2 <sub>1</sub> /c	8	12.3109	7.5836	22.9980	97.4801

Для дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі TlBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>-TlSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> було синтезовано 9 зразків через 10 мол.%. Синтез здійснювали у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Максимальна температура становила 850 К. Відпал здійснювали при 650 К протягом 10 діб. Зразки загартували в льодяну воду. Одержані зразки досліджували методами ДТА та РФА.

За результатами досліджень побудована діаграма стану системи TlBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>-TlSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (рис. 3). Встановлено, що даний переріз є політермічним. Квазібінарним він є лише у підсолідусній частині нижче 749 К у всьому концентраційному інтервалі. Межі граничних твердих розчинів з боку TlSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> ( $\beta$ -фаза) становлять до 40 мол.% при температурі

перитектичного розкладу і звужуються приблизно до 15 мол.% при температурі відпалу.

Рис. 3. Політермічний переріз TlBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>-TlSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.

З боку  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$  ( $\alpha$ -фаза) межа граничних твердих розчинів не перевищує декількох молярних відсотків. Одержані дані узгоджуються зі зміною об'ємів елементарних комірок зразків системи  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ – $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$  (рис. 4).

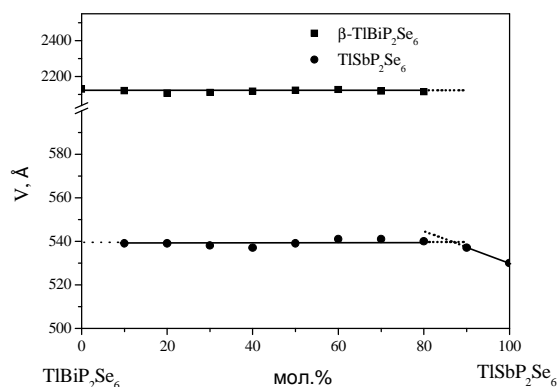


Рис. 4. Зміна об'єму елементарної комірки у системі  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ – $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ .

Ліквідус системи складається з двох частин: кривої первинної кристалізації  $\gamma$ -фази (продукту розкладу  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ ), у концентраційному інтервалі 0-60 мол.% та  $\beta$ -твердих розчинів на основі  $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$  (60-100 мол.%). Діаграма характеризується також двома лініями вторинних кристалізацій:  $L+\alpha+\gamma$  та  $L+\beta+\gamma$ , а також лінією моноваріантної рівноваги закінчення кристалізації  $\beta$ -твердого розчину. Нонваріантний перитектичний процес

розкладу сполуки  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$  у подвійній системі відбувається з повним вичерпанням стехіометричних кількостей розплаву L та твердої фази  $\gamma$  за сталої температури, що пояснює межування трифазної області з однофазною. В середині потрійної системи він проходить в інтервалі температур (754-749 К) і є моноваріантним. В концентраційному інтервалі 5-50 мол.% він відбувається за сталої температури. Термічні ефекти при 749 К відповідають перитектичній площині потрійної системи. Нижче даної температури всі сплави знаходяться у твердому стані і являють собою двофазну суміш  $\alpha+\beta$ .

#### Список використаних джерел

1. Pfeiff R., Kneip R. Quaternary selenodiphosphates (IV):  $M^I M^{III} [P_2 Se_6]$ , ( $M^I = \text{Cu, Ag}$ ;  $M^{III} = \text{Cr, Al, Ga, In}$ ). *Journal of Alloys and Compounds*. 1992, 186, 11-133.
2. Matthew A. Gave; Christos D. Malliakas, David P. Weliky, Mercouri G. Kanatzidis Wide Compositional and Structural Diversity in the System Tl/Bi/P/Q ( $Q = \text{S, Se}$ ) and Observation of Vicinal P-Tl J Coupling in the Solid State. *Inorganic Chemistry*. 2007, 46, 3632-3644.
3. Seidlmayer Stefan. Strukturchemische Untersuchungen an exchalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. Dissertation, 2009, 301 p.

Стаття надійшла до редакції: 03.10.2014.

## PHYSICAL-CHEMICAL INTERACTION IN THE $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ – $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ SYSTEM

Sabov V.I., Barchiy I.E., Potoriy M.V., Solomon A.M., Sabov M.Yu.

Phase equilibria in the  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ – $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$  system were investigated by differential-thermal analysis (DTA) and powder diffraction (XRD). Nine samples across 10 mol.% were synthesized in the system. The synthesis was carried out in evacuated to 0.13 Pa quartz ampoules. The maximum temperature was 850 K. Annealing was performed at 650 K for 10 days. The  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$ – $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$  system is partially quasibinary below 749 K. The limited solid solutions less 10 mol.% at the  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$  side ( $\alpha$ -phase) and nearly 15 mol.% near  $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$  ( $\beta$ -phase). The liquidus consists of two parts: the primary crystallization curve of the decomposition product of  $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$  ( $\gamma$ -phase), in the concentration range 0-60 mol. % and the solid solution based on  $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$  (60-100 mol. %).