

РОЗДІЛ II

Неорганічна та фізична хімія

УДК 548.0:53

Іван Алексеюк
Оксана Цісар
Людмила Піскач
Олег Парасюк

Система $Tl_2Se-Ga_2Se_3$

Методами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів досліджено фазові рівноваги в системі $Tl_2Se-Ga_2Se_3$. Побудовано діаграму стану цієї системи.

Ключові слова: фазові рівноваги, рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, квазібінарна система, діаграма стану.

Постановка наукової проблеми та її значення. Для дослідження квазіпотрійної системи $Tl_2Se-GeSe_2-Ga_2Se_3$ потрібні достовірні дані про фазові рівноваги у системах $Tl_2Se-Ga_2Se_3$, $Tl_2Se-GeSe_2$, $GeSe_2-Ga_2Se_3$. Оскільки діаграма стану системи $Tl_2Se-Ga_2Se_3$ побудована не в усьому концентраційному інтервалі [5], то виникла потреба дослідити її повторно.

Аналіз досліджень цієї проблеми. Сполука Tl_2Se утворюється конгруентно при 663 К у системі $Tl-Se$, має незначну ділянку гомогенності [3], кристалізується в тетрагональній сингонії, пр. гр. $P4/nsc$, $a = 0,852$, $c = 1,268$ нм [6].

Сполука Ga_2Se_3 плавиться конгруентно при 1293 К та має поліморфізм. $\alpha-Ga_2Se_3$ існує при температурах нижче 873 К, кристалізується в кубічній сингонії, структурний тип сфалериту, $a = 0,543$ нм. $\beta-Ga_2Se_3$ існує в інтервалі температур 873–1073 К, кристалізується в орторомбічній сингонії з періодами елементарної комірки $a = 0,7760$, $b = 1,1640$, $c = 1,082$ нм і тетрагональній сингонії з періодами $a = 0,5486$, $c = 0,5411$ нм. $\gamma-Ga_2Se_3$ існує при температурах вище 1073 К і має структуру дефектного сфалериту, пр. гр. $F-43m$, $a = 0,5463$ нм [1; 2; 4; 8].

Згідно з даними [5], у системі $Tl_2Se-Ga_2Se_3$ існує сполука $TlGaSe_2$, яка плавиться конгруентно при температурі 1077 К. Рентгенографічний аналіз сполуки $TlGaSe_2$ вказує на приналежність її до моноклінної сингонії, пр. гр. Cc з параметрами комірки $a = 1,0781$, $b = 1,1412$, $c = 1,5536$ нм, $\beta = 99,93^\circ$. Її монокристали мають яскраво червоний колір і розколюються по площинах спайності.

Мета роботи – вивчити фазові рівноваги та побудувати діаграми стану системи $Tl_2Se-Ga_2Se_3$. Щоб досягнути поставленої мети, слід вирішити такі **завдання**: синтезувати зразки, дослідити їх за допомогою диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів.

Матеріали і методи. Для дослідження фазових рівноваг у системі $Tl_2Se-Ga_2Se_3$ виготовлено 14 сплавів. Для синтезу використовували прості речовини Tl , Ga , Se з чистотою не менше 99,99 мас. %. Усі зразки синтезували у вакуумованих до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па кварцових ампулах. Температуру в печі підвищували зі швидкістю 20–30 К/год до 1300 К. При максимальній температурі розплави витримували 4 год. Охолоджували зі швидкістю 10–20 К/год до температури відпалу 520 К та відпалювали протягом 240 год для встановлення рівноважного стану. Після відпалу зразки загартовували до кімнатної температури у 25 % розчин $NaCl$.

Дослідження одержаних зразків проводили диференційно-термічним (ДТА) та рентгенофазовим (РФА) аналізами. ДТА проводили на установці, складеній із печі «Термодент», двокоординатного самописця ПДА-1 і блоку підсилення сигналу термопар. Температуру контролювали комбінованою

платино-платинородієвою термопарою (Pt/Pt-Rh). Рівномірне нагрівання печі здійснювали програмним управлінням зі швидкістю 10 К/хв, а охолодження – в інерційному режимі. Порошкограми зразків отримували на дифрактометрі ДРОН-4-13 з використанням CuK_α -випромінювання, реєстрація проводилася у інтервалі 2θ 10–80° з кроком лічильника 0,05° та часом збору інформації 5 с у точці.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. За результатами РФА підтверджено існування сполуки TlGaSe_2 при еквімолярному співвідношенні компонентів (рис. 1). Проведено ідентифікацію сполуки TlGaSe_2 [9]. Теоретичну порошкограму за допомогою програми Powder Cell порівнювали з експериментально одержаною. Уточнення структурних параметрів досліджуваної сполуки проводили за методом повнопрофільного аналізу (метод Рітвельда) за допомогою пакета програм CSD [7]. На рис. 2 наведено експериментальну, розрахункову та різницеву дифрактограми TlGaSe_2 . Сполука кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. $C2/c$, з періодами ґратки $a = 1,0784$, $b = 1,0747$, $c = 1,5628$ нм; $\beta = 99,96^\circ$, що добре узгоджується з результатами роботи [9].

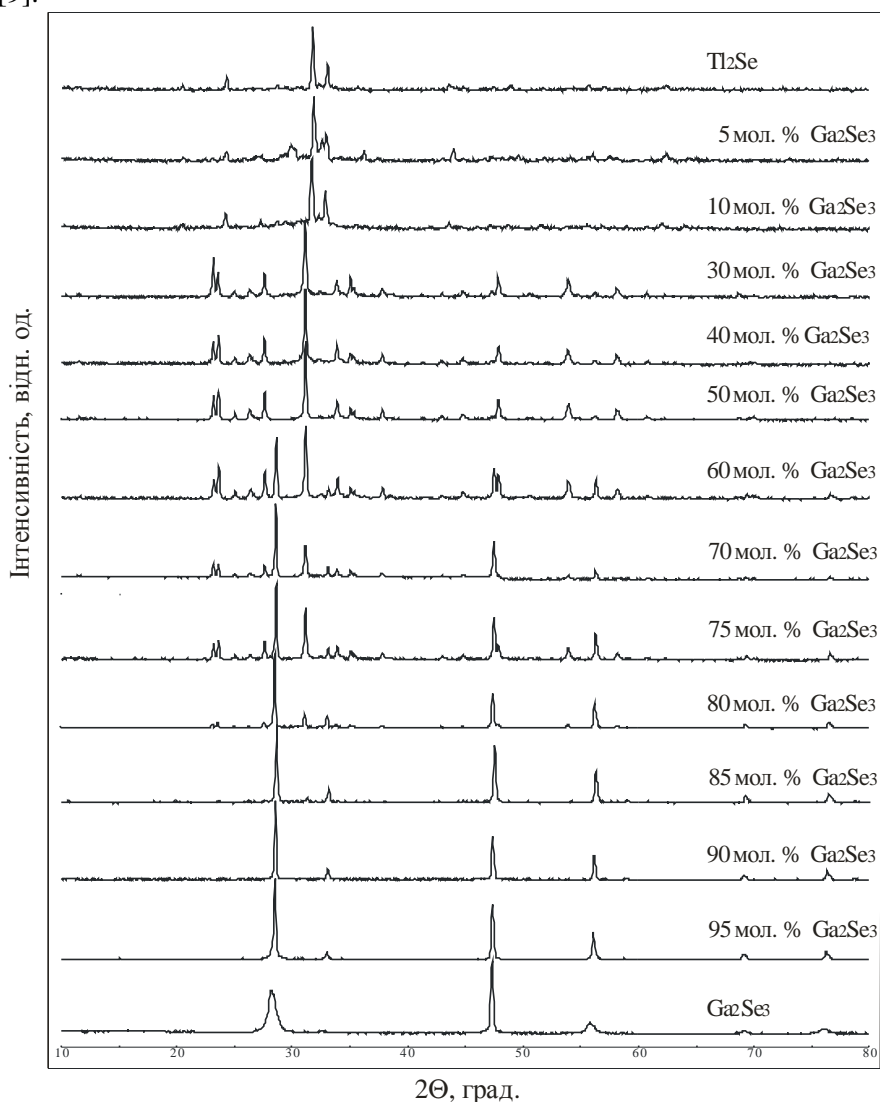


Рис. 1. Дифрактограми зразків системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ (520 К)

За результатами ДТА побудовано діаграму стану системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$. Солідус системи представлений двома евтектичними процесами $L \Leftrightarrow \alpha + \gamma$, $L \Leftrightarrow \beta + \gamma$ (α , β , γ – тверді розчини на основі Tl_2Se , Ga_2Se_3 , TlGaSe_2) з координатами евтектичних точок: 20 мол. % Ga_2Se_3 при 603 К та 60 мол. % Ga_2Se_3 при 1025 К відповідно. Область гомогенності на основі Ga_2Se_3 становить 15 мол. % Tl_2Se , а на основі Tl_2Se менша 5 мол. % Ga_2Se_3 при 520 К.

Сполука TlGaSe_2 плавиться конгруентно при 1073 К. Система $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ квазібінарна.

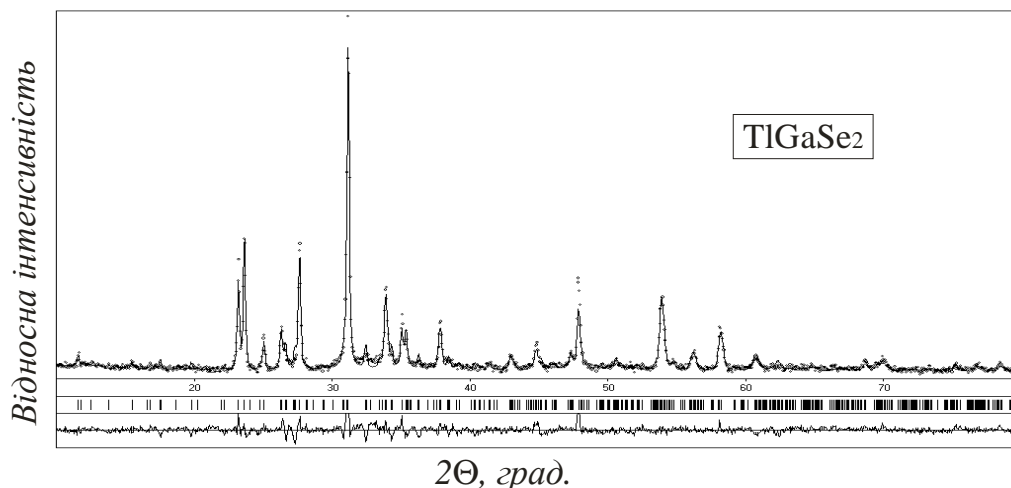


Рис. 2. Експериментальна, розрахункова та різницева дифрактограми TlGaSe₂

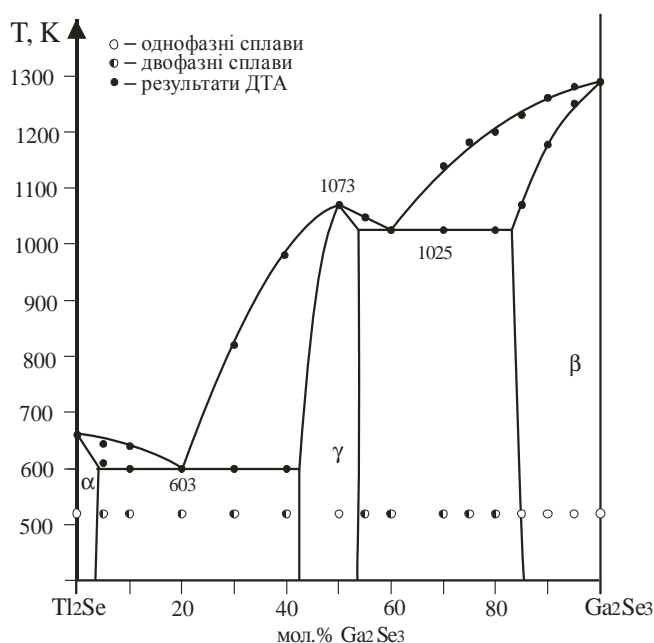


Рис. 3. Діаграма стану системи Tl₂Se₂ – Ga₂Se₃

Висновки. Використовуючи результати диференційно-термічного та рентгенофазового методів аналізу, побудовано діаграму стану системи Tl₂Se–Ga₂Se₃. У ній виявлено існування сполуки TlGaSe₂, яка плавиться конгруентно, кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. *C2/c*, з періодами ґратки $a = 1,0784$, $b = 1,0747$, $c = 1,5628$ нм; $\beta = 99.96^\circ$ і має ділянку гомогенності завширшки ~ 10 мол. % та тверді розчини на основі вихідних компонентів, які існують в інтервалах концентрацій 0–15 мол. % Tl₂Se і 0–5 мол. % Ga₂Se₃.

Джерела та література

1. Медведева З. С. Халькогеніди III Б підгрупи періодическої системи / З. С. Медведева. – М. : Наука, 1968. – 216 с.
2. Палатник Л. С. Исследование диаграммы состояния Ga–Se / Л. С. Палатник, Е. К. Белова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1966. – Т. 2, № 4. – С. 770–771.
3. Полупроводниковые халькогеніди и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Поречкая [и др.]. – М. : Наука, 1975. – 219 с.
4. Рустамов П. Г. Взаимодействие галлия с селеном / П. Г. Рустамов, Б. К. Бабаева, Н. П. Лужная // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1965. – Т. 1, № 6. – С. 843–844.
5. Сложные халькогеніди и халькогалогеніди (получения и свойства) / [Д. М. Берча, Ю. В. Ворошилов, В. Ю. Сливка, И. Д. Туряница]. – Львов : Вища шк., 1983. – 184 с.

6. Стасова М. М. Электронографическое определение структуры Tl_2Se / М. М. Стасова, Б. К. Вайнштейн // Кристаллография. – 1950. – Т. 3, № 2. – С. 141–147.
7. CSD-Universal program package for single crystal or powder structure data treatment / L. G. Aksel'rud, Yu. N. Gryn', P. Yu. Zavalij [et all.] // Collected Abstracts of the 12th European Crystallographic Meeting. – Moscow, 20–29 August 1989. – М. : Nauka, 1989. – Vol. 3. – P. 155.
8. Khan M. Y. Crystal data for β - Ga_2Se_3 / M. Y. Khan // J. Appl. Cryst. – 1977. – Vol. 10. – P. 70–71.
9. Structural phase transition in $TlGaSe_2$ under high pressure / S. H. Jabarov, T. G. Mammadov, A. I. Mammadov [et all.] // Journal of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – Vol. 9, № 1. – P. 35–40.

Олексеюк Иван, Цисар Оксана, Пискач Людмила, Парасюк Олег. Система $Tl_2Se-Ga_2Se_3$. Методами диференціально-термічного і рентгенофазового аналізу вивчено фазові рівноваги в системі $Tl_2Se-Ga_2Se_3$. Побудована діаграма стану даної системи.

Ключевые слова: фазові рівноваги, рентгенофазовий аналіз, диференціально-термічний аналіз, квазібінарна система, діаграма стану.

Olekseyuk Ivan, Tsisar Oksana, Piskach Lyudmila, Parasyuk Oleg. The System $Tl_2Se-Ga_2Se_3$. The $Tl_2Se-Ga_2Se_3$ system was investigated using differential thermal and X-ray phase analysis methods. The phase diagram was built.

Key words: phase equilibria, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, quasi-binary system, phase diagram.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
22.03.2014 р.

УДК 546.544:344

**Олег Марчук
Любомир Гулай
Іван Олексеюк
Василина Шемет**

Фазові рівноваги в системах $PbSe-Gd(Ho)_2Se_3-GeSe_2$ за температури 770 К

За результатами рентгенофазового аналізу досліджено фізико-хімічну взаємодію компонентів у квазіпотрійних системах $PbSe-Gd_2Se_3-GeSe_2$ і $PbSe-Ho_2Se_3-GeSe_2$. Побудовано ізотермічні перерізи досліджуваних систем за температури 770 К.

Ключові слова: рідкісноземельні метали, рентгенофазовий аналіз, ізотермічний переріз.

Постановка наукової проблеми та її значення. Сполуки та сплави, до складу яких входять рідкісноземельні метали, належать до об'єктів напівпровідникового матеріалознавства. Їх унікальні властивості, зокрема магнітні, є передумовою для застосування цих матеріалів в радіо- та електротехніці. Характерна особливість таких матеріалів – це доступна технологічність, відтворюваність результатів та анізотропія властивостей [8]. Вивчення кристалічних структур РЗМ-вмісних тернарних і тетрарних сполук та фазових рівноваг у складних халькогенідних системах, компонентами яких виступають ці сполуки, дає змогу використовувати їх у розробці та прогнозуванні областей практичного застосування. Представлені результати експериментальних досліджень – це один з етапів систематичного вивчення взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах $R_2Se_3-PbSe-D^{IV}Se_2$ (R –РЗМ; D^{IV} –Si, Ge) [1–3] та ін.

Аналіз досліджень цієї проблеми. Відомості про характер взаємодії між компонентами РЗМ-вмісних квазіпотрійних систем та кристалічну структуру багатоконпонентних халькогенідних сполук, що в них утворюються, використовуються як довідковий матеріал у галузі напівпровідникового матеріалознавства та для розширення баз кристалографічних даних і пошуку нових матеріалів. Саме цьому аспекту досліджень присвячено роботи [6; 12] та ін. Кристалічну структуру квазібінарних сполук, які виступають компонентами досліджуваних систем, на сьогодні детально вивчено (табл. 1).