

УДК: 54.01+546.683.1+546.682+546.18+546.23

¹Товт В.О., асп.; ¹Барчій І.Є., д.х.н., проф.; ²П'ясецьки М., д.х.н., проф.;
³Кітик І.В., д.х.н., проф.; ⁴Федорчук А.О., д.х.н., проф.;
⁵Соломон А.М., к.ф.-м.н., с.н.с.; ¹Погодін А.І., к.х.н., н.с.

ТРИАНГУЛЯЦІЯ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна 46,
м. Ужгород, 88000, Україна; e-mail: valeriy_tovt@ukr.net

²Ченстохівський університет ім. Яна Длугоша, вул. Армії Крайової 13/15,
м. Ченстохов, 42200, Польща

³Ченстохівський технологічний університет, вул. Армії Крайової 17,
м. Ченстохов, 42200, Польща

⁴Національний університет ветеринарної медицини та біотехнології,
вул. Пекарська 50, м. Львів, 79010, Україна

⁵Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська 21,
м. Ужгород, 88017, Україна

При вивченні багатокомпонентних систем значна увага приділяється пошуку складних сполук і формуванню твердих розчинів на їх основі, що дає можливість отримувати матеріали з передбачуваними характеристиками. Створення на їх основі нових більш ефективних функціональних матеріалів потребує всебічної інформації щодо характеру хімічної взаємодії компонентів у багатокомпонентних халькогенідних системах, в області існування проміжних сполук, побудови відповідних діаграм стану, встановлення фізико-хімічних основ їх синтезу. Поділ потрійних систем, в яких утворюються проміжні сполуки на більш прості вторинні системи за допомогою квазіподвійних перерізів називається триангуляцією [1, 2]. Утворення у багатокомпонентних системах хімічних бінарних, тернарних і більш складних сполук призводить до розподілу основного концентраційного трикутника потрійної базової системи на часткові, вторинні трикутники. Триангуляція дає можливість виявити квазібінарні перерізи, окремі часткові вторинні системи, які при необхідності можуть бути детально вивчені, а також визначити напрямки і характер реакцій, що проходять в системі.

В останні роки значна увага приділяється складним сполукам типу $M_2P_2X_6$ ($X - S, Se$), які володіють рядом

перспективних властивостей – феромагнітних, п'єзоелектричних, термоелектричних, оптичних. Заміна у складі сполук $M_2P_2X_6$ іонів металу M^{2+} , які формують катіонну підґратку, на чотири іони M^{1+} , два іони $M1^{2+}$ та $M2^{2+}$, а також $M1^{1+}$ та $M2^{3+}$ сприяє розширенню кола нових тернарних, тетрарних сполук та покращенню їх функціональних властивостей. З огляду на це, вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$, встановлення границь існування твердих розчинів на основі вихідних сполук, що створює наукові основи вибору раціональних складів, розробки технологічних режимів та одержання якісних монокристалічних взірців є актуальним як з теоретичного точки зору, так і практичного застосування.

Квазіпотрійну систему $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$ утворюють квазіподвійні системи $Tl_2Se-In_2Se_3$, $Tl_2Se-P_2Se_4$, $In_2Se_3-P_2Se_4$. В системі $Tl_2Se-In_2Se_3$ утворюються проміжні тернарні сполуки: $TlInSe_2$ з конгруентним характером плавлення при 1023 К [3] та $TlIn_5Se_8$, яка утворюється за перитектичної реакцією при 1029 К ($L+In_2Se_3 \leftrightarrow TlIn_5Se_8$). Система $Tl_2Se-P_2Se_4$ характеризується утворенням тернарної сполуки $Tl_4P_2Se_6$, яка плавиться з відкритим максимумом при 758 К [4]. Згідно даних авторів [5] в системі $In_2Se_3-P_2Se_4$ утворюється сполука

$\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ за синтетичною реакцією $\text{L1}+\text{L2}\leftrightarrow\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ при 880 K. У квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ на перетині перерізів $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6-\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ та $\text{TlInSe}_2-\text{P}_2\text{Se}_4$ формується тетрарна сполука $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$.

Експериментальна частина

Тернарні сполуки $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ одержували шляхом сплавлення стехіометричних кількостей бінарного Tl_2Se з елементарними індієм, фосфором та селеном у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах прямим однотемпературним методом. Максимальна температура синтезу складала: для TlInSe_2 – 1043 K, $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – 893 K, $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ – 973 K, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ – 853 K. Швидкість нагрівання до максимальної температури – 50 K/годину, витримка при

максимальній температурі 72 години. Охолодження до температури гомогенізуючого відпалу (573 K) – 50 K/годину. Гомогенізацію проводили протягом 120 годин. Триангуляційні точки синтезували із відповідних бінарних, тернарних та тетрарних сполук. Ідентифікацію складних сполук та триангуляційних сплавів здійснювали методами диференціального термічного (ДТА) (ПДА-01, хромель-алюмелева термопара, ± 5 K) та рентгенівського аналізів (РСА) (ДРОН 4-13, $\text{CuK}\alpha$, Ni-фільтр). Структурні розрахунки проводили з використанням пакету програм WinCSD [6].

Літературні та розрахункові дані щодо кристалічних параметрів складних халькогенідів, які утворюються в системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$, наведено в таблиці.

Таблиця. Кристалохімічні параметри складних сполук системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$

Сполука	Пр. гр.	Параметри ґратки
Tl_2Se [7]	<i>P4/ns</i>	$a = 8,540(2); c = 12,380(4) \text{ \AA}$
Tl_2Se	<i>P4/ns</i>	$a = 8,540(3); c = 12,504(2) \text{ \AA}$
In_2Se_3 [8]	<i>P 61</i>	$a = 7.129(5); c = 19.381(2) \text{ \AA}$
$\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ [9]	<i>P12₁/c1</i>	$a = 12.216(5), b = 9.038(3), c = 12.300(5) \text{ \AA}, \beta = 98,9(1)$
$\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$	<i>P12₁/c1</i>	$a = 12.239(2), b = 9.055(2), c = 12.328(2) \text{ \AA}, \beta = 98.83(1)$
TlInSe_2 [10]	<i>I4/mcm</i>	$a = 8.064(3), c = 6.833(4) \text{ \AA}$
$\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ [5]	<i>R3 h</i>	$a = 6.362(3), c = 19.929(6) \text{ \AA}$
$\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$	<i>R3 h</i>	$a = 6.308(8), c = 20.014(4) \text{ \AA}$
$\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ [11]	<i>P-1</i>	$a = 6.4310(14), b = 7.5002(16), c = 12.124(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 100.553(5), \beta = 93.735(5), \gamma = 113.451(4)$
$\text{TlInP}_2\text{Se}_6$	<i>P-1</i>	$a = 6.4488(7), b = 7.5420(9), c = 12.166(2) \text{ \AA},$ $\alpha = 100.72(0), \beta = 93.63(0), \gamma = 113.32(0)$

Згідно з М. Курнаковим, для потрійних систем із квазіподвійними перерізами, на яких є перевальні точки Ван-Рейна, а у вторинних системах – точки потрійних евтектик, характерні наступні співвідношення між параметрами триангуляції: $R = S_3 + 3S_4$ (де R – число квазіподвійних перерізів, S_3 і S_4 – число проміжних тернарних і тетрарних сполук). Число вторинних трикутників при цьому дорівнює: $N = E = I + S_3 + 2S_4$ (де N – число вторинних потрійних систем, E – число потрійних евтектик).

Так як утворення неперервних рядів твердих розчинів в квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ не виявлено, а також,

окрім тернарних проміжних сполук з конгруентним характером плавлення TlInSe_2 , $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$, зафіксовано утворення тетрарної сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, то загальне число квазібінарних перерізів дорівнює $R=3+3=6$, а вторинних потрійних систем відповідно $N=E=I+3+2=6$. На рис. 1 наведено можливі квазібінарні перерізи системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$.

Для встановлення квазібінарності всіх перерізів і можливості поділу досліджуваної системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ на вторинні необхідне експериментальне дослідження фазового складу тернарних взірців, які знаходяться на перетинах взаємних подвійних перерізів.

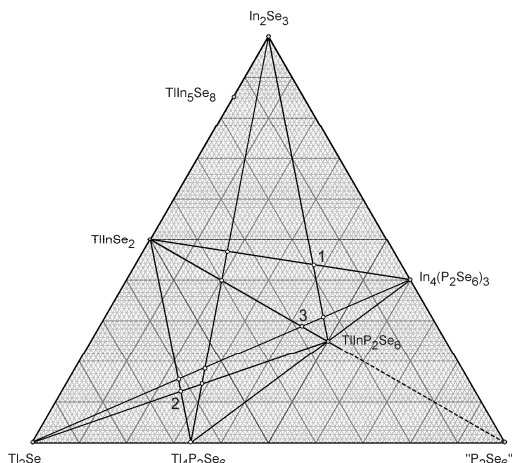


Рис. 1. Можливі квазібінарні перерізи системи $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$.

Експериментальне вивчення зразків здійснювали методом Гютлера з використанням результатів рентгенівського фазового аналізу, результати якого наведено на рис. 2.

Схема експериментальних досліджень системи $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$:

- триангуляційна точка 1
 $2In_2Se_3 + 3TlInP_2Se_6 \leftrightarrow 3TlInSe_2 + In_4(P_2Se_6)_3$
- триангуляційна точка 2
 $2Tl_2Se + TlInP_2Se_6 \leftrightarrow TlInSe_2 + Tl_4P_2Se_6$
- триангуляційна точка 3
 $2Tl_2Se + In_4(P_2Se_6)_3 \leftrightarrow TlInSe_2 + 3TlInP_2Se_6$

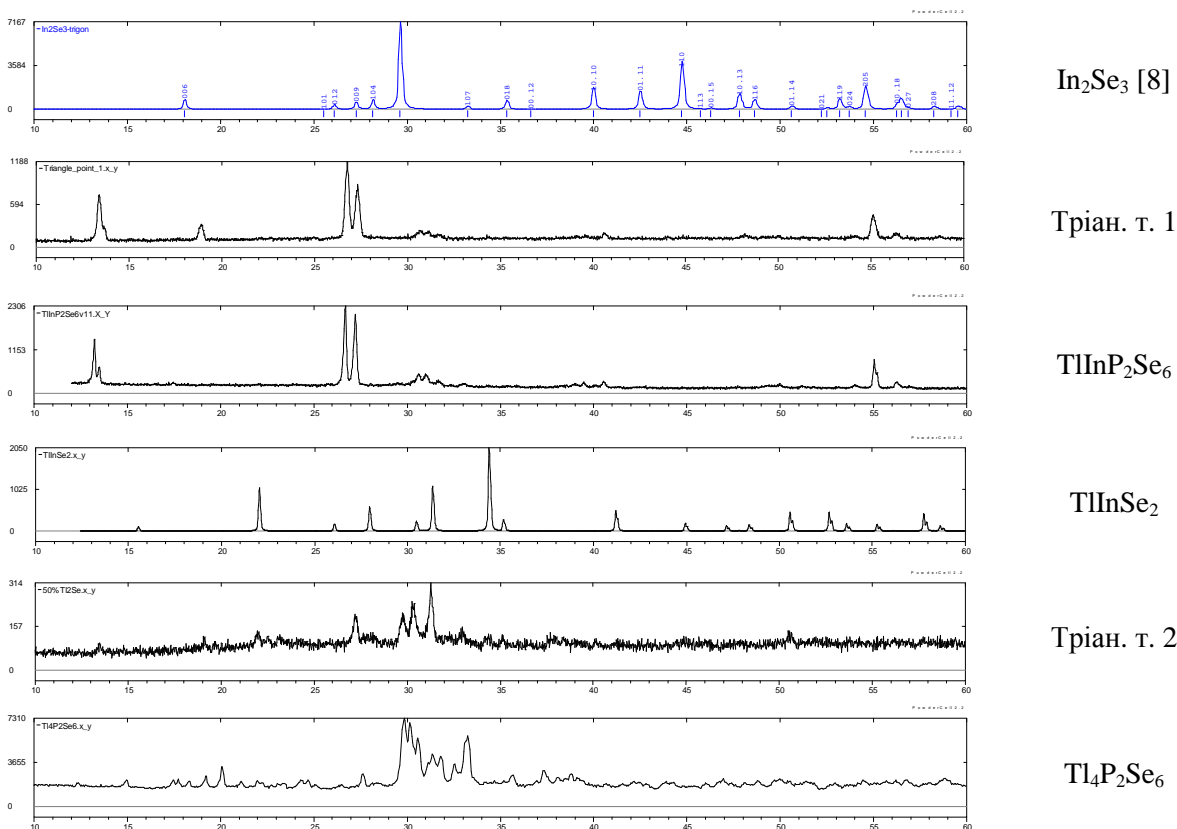


Рис. 2. Дифрактограми сплавів, що відповідають точкам 1, 2 та вихідним складним селенідам, для визначення квазібінарності перерізів системи $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$.

Виходячи із розташування тернарних фаз у базових система, які утворюють сторони квазіпотрійної системи, та тетрарної сполуки $TlInP_2Se_6$, можна зазначити, що перерізи $Tl_4P_2Se_6-TlInP_2Se_6$, $TlInP_2Se_6-In_4(P_2Se_6)_3$ відносяться до перетинаючих ліній I-ого роду і будуть квазібінарними.

Аналіз одержаних результатів показав, що для дифрактограми триангуляційної точки 1 характерна наявність основних рефлексів

сполуки $TlInP_2Se_6$. Присутність незначних за інтенсивністю піків, які відповідають бінарній сполуці In_2Se_3 , підтверджує квазібінарність перерізу $In_2Se_3-TlInP_2Se_6$.

На дифрактограмі триангуляційної точки 2 присутні рефлекси, які характерні як тетрагональній фазі $TlInSe_2$, так і моноклінній фазі $Tl_4P_2Se_6$. Це вказує на те, що напрямок реакції проходить в бік утворення даних стабільних фаз і квазібінарним перерізом

буде перетин $\text{TlInSe}_2\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. Квазі-бінарність цих перерізів вказує на те, що в якості перетинаючих ліній II-ого роду квазібінарними також будуть перерізи $\text{TlInSe}_2\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6\text{-«P}_2\text{Se}_4\text{»}$.

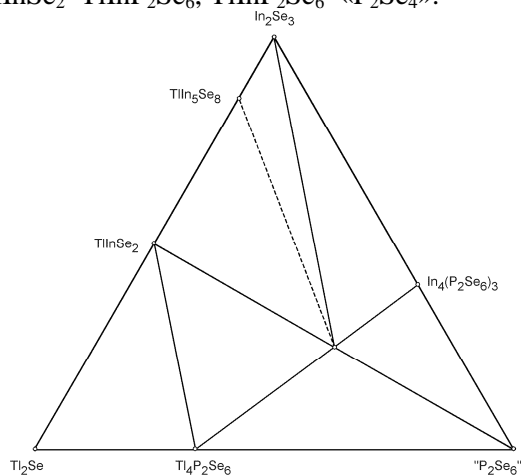


Рис 3. Квазібінарні перерізи в квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-«P}_2\text{Se}_4\text{»}$.

В залежності від розташування квазібінарних перерізів, квазіпотрійна система триангулюється на шість вторинних систем (рис. 3): $\text{Tl}_2\text{Se-TlInSe}_2\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6\text{-TlInP}_2\text{Se}_6\text{-«P}_2\text{Se}_4\text{»}$, $\text{TlInSe}_2\text{-TlInP}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3\text{-«P}_2\text{Se}_4\text{»}$.

Висновки

На основі літературних та експериментальних даних проведено триангуляцію квазіпотрійної системи $\text{Tl}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-«P}_2\text{Se}_4\text{»}$. Показано, що вихідна потрійна система поділяється квазібінарними перерізами $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInSe}_2\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInSe}_2\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ та $\text{TlInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3\text{-«P}_2\text{Se}_4\text{»}$.

Стаття надійшла до редакції: 09.11.2016.

TRIANGULATION OF THE $\text{Tl}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-«P}_2\text{Se}_4\text{»}$ QUASITERNARY SYSTEM

Tovt V.A., Barchiy I. E., Piasecki M., Kityk I.V., Fedorchuk A.O., Solomon A.M., Pogodin A.I.

Triangulation of the $\text{Tl}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-«P}_2\text{Se}_4\text{»}$ quasiternary system was studied. The $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInSe}_2\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInSe}_2\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ and $\text{TlInP}_2\text{Se}_6\text{-«P}_2\text{Se}_4\text{»}$ quasibinary sections are divided the ternary system at the six secondary systems: $\text{Tl}_2\text{Se-TlInSe}_2\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (subsystem I), $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6\text{-TlInP}_2\text{Se}_6\text{-«P}_2\text{Se}_4\text{»}$ (subsystem II), $\text{TlInSe}_2\text{-TlInP}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (subsystem III), $\text{TlInSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$ (subsystem IV), $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$ (subsystem V), $\text{TlInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3\text{-«P}_2\text{Se}_4\text{»}$ (subsystem VI).

« P_2Se_4 » на шість вторинних підсистем, які можуть бути вивчені окремо.

Список використаних джерел

1. Новоселова А.В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М.: «Высшая школа». 1980. С. 165.
2. Барчій І.С., Переш С.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні системи. Ужгород: ВАТ «Видавництво «Закарпаття», 2003. С. 212.
3. Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium(I) selenide-indium(III) selenide system. *Thermochim. Acta.* 2012, 550, 1–4.
4. Поторій М.В. Взаємодія в системах $\text{Cu (Ag,Zn,Cd,In,Tl,Sn,Pb,Sb,Bi)-P-S(Se)}$: Автореф. ... дис. док. хім. наук: 02.00.01, ЛНУ ім. І. Франка. Львів, 1994.
5. Voroshilov Y.V., Gebesh V.Y., Potorii M.V. Phase equilibria in the system In-P-Se and crystal structure of $\beta\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$. *Inorg. Mater.* 1991, 27, 2141–2144.
6. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Ver.4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47, 803–805
7. Man L.I., Parmon V.S., Imamov R.M., Avilov A.S. The electron diffraction determination on the structure of the tetragonal phase Tl_5Se_3 . *Kristallografiya.* 1980, 25, 1070–1072
8. Pfitzner A., Lutz, H.D. Redetermination of the crystal structure of gamma- In_2Se_3 by twin crystal X-ray method. *J. Solid State Chem.* 1996, 124, 305–308.
9. Brockner W., Ohse L., Pätzmann U., Eisenmann B., Schäfer H. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$. *Z. Naturforsch. A.* 1985, 40, 1248–1252.
10. Banyš J., Wondre F.R., Guseinov G. Powder diffraction study of TlGaTe_2 , TlInTe_2 and TlInSe_2 . *Mater. Lett.* 1990, 9, 269–274.
11. McGuire M.A., Reynolds T.K., Di Salvo F.J. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides. *Chem. Mater.* 2005, 17, 2875–2884.