

УДК: 546.683.1+546.863+546.23+546.23

¹Сабов В.І., н.с.; ²Поторій М.В., д.х.н., проф.; ³Кітик І.В., д.ф.-м.н., проф.;
¹Філеп М.Й., к.х.н., н.с.; ¹Погодін А.І., к.х.н., н.с.; ²Сабов М.Ю., к.х.н., доц.

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ В СИСТЕМІ $Tl_3PSe_4-TlSbP_2Se_6$

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ Фізики і хімії твердого тіла,
88000, м. Ужгород, вул. Волошина 54;

²ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Кафедра неорганічної хімії,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46;

³Faculty of Electrical Engineering, Czestochowa University Technology
e-mail: vitasabov@gmail.com

Вступ

Складні гексахалькогеногіподифосфати є перспективними матеріалами в багатьох галузях напівпровідникового матеріалознавства. Це пов'язано з тим, що поєднання у їх структурі різних аніонних структурних фрагментів $[PX_4]^{3-}$, $[P_2X_6]^{4-}$, $[P_3X_7]^{3-}$, $[P_2X_8]^{2-}$, тощо (де, X – S, Se) і металів у різних ступенях окиснення забезпечує різноманітні властивості [1]. Особливу увагу викликають селенофосфати, що володіють цікавими фізичними параметрами в інфрачервоному (ІЧ) спектральному діапазоні [2-6].

Талійвмісні селенофосфати вирізняються серед інших рядом факторів, а саме високою схильністю до формування різноманітних фаз, а також проявом нелінійних фізичних властивостей. Так, Tl_3PSe_4 проявляє акустооптичні властивості та плавиться конгруентно при 732 К [7, 8], кристалізується в орторомбічній сингонії, просторова група: $P\ 2_{11}$, параметри решітки: $a=9.276(1)$, $b=11.036(2)$, $c=9.058(1)\text{Å}$ [9].

$TlSbP_2Se_6$ відноситься до родини гексахалькогеногіподифосфатів, що володіють широкою різноманітністю складів, структур та фізичних властивостей. Відносно $TlSbP_2Se_6$ є відомості лише щодо кристалічної структури (просторова група: $P\ 2_1$, параметри решітки: $a=6.843$, $b=7.841$, $c=9.985\text{Å}$, $\beta=90.770$) та термічної стабільності (плавиться конгруентно при 726 К) [10]. Ацентрична структура, та наявність важких металів стибію та талію у структурі вказує на перспективність даного об'єкта, як нелінійно оптичного матеріалу в ІЧ діапазоні.

Виходячи із вищевказаного, метою роботи було встановити можливість формування фаз, які би поєднували властивості різних за природою сполук.

Експериментальна частина

Для досягнення цієї мети необхідно було дослідити фазові рівноваги у системі $Tl_3PSe_4-TlSbP_2Se_6$. Реалізацію якої здійснили шляхом синтезу 11 сплавів у всьому концентраційному інтервалі через 10 мол.% (9 зразків) та поблизу вихідних сполук із вмістом другого компонента 5 мол.%. Вихідними компонентами були попередньо синтезовані Tl_3PSe_4 та $TlSbP_2Se_6$. Синтез вихідних компонентів здійснювали з елементарних речовин високої чистоти, талій (99.999 мас.%), стибій (99.9999 мас.%), фосфор (99.999 мас.%) та селен (99.999 мас.%), взятих у стехіометричному співвідношенні. Синтез проводився у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах при температурі 950 К. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 573 К протягом 5 діб. Ідентифікацію вихідних компонентів здійснювали методами диференціального термічного (ДТА) (хромель/алюмелева комбінована термопара, швидкість нагрівання та охолодження 600 К/год) та рентгенівського фазового (РФА) (дифрактометр ДРОН 4-07, випромінювання $Cu\ K\alpha$, швидкість сканування кута $2\theta - 0.02$ град., експозиція 0.5 с) аналізів.

Синтез зразків всередині системи здійснювали у вакуумованих до 0.13 Па ампулах. Максимальна температура

Список використаних джерел

1. Mercuri G., Kanatzidis Discovery-Synthesis, Design, and Prediction of Chalcogenide Phases. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 3158–3173.
2. Chung, I., Malliakas C.D., Jang J.I., Canlas C.G., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. Helical Polymer $1/\infty[\text{P}_2\text{Se}_6^{2-}]$: Strong Second Harmonic Generation Response and Phase-Change Properties of Its K and Rb Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 14996–15006.
3. Chung I., Karst A.L., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. $[\text{P}_6\text{Se}_{12}]^{4-}$: A Phosphorus-Rich Selenophosphate With Low-Valent P Centers. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 2785–2787.
4. Chung I., Jang J.I., Gave M.A., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. Low Valent Phosphorus in the Molecular Anions $[\text{P}_5\text{Se}_{12}]^{5-}$ and $\beta\text{-}[\text{P}_6\text{Se}_{12}]^{4-}$: Phase Change Behavior and Near Infrared Second Harmonic Generation. *Chem. Commun.* 2007, 4998–5000.
5. Chung I., Do J., Canlas C.G., Weliky D.P., Kanatzidis M.G. APSe_6 (A = K, Rb, and Cs): Polymeric Selenophosphates With Reversible Phase-Change Properties. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 2762–2764.
6. Haynes A.S., Saouma F.O., Otieno C.O., Clark D.J., Shoemaker D.P., Jang J.I., Kanatzidis M.G. Phase-Change Behavior and Nonlinear Optical Second and Third Harmonic Generation of the One-

- Dimensional $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{PSe}_6$ and Metastable $\beta\text{-CsPSe}_6$. *Chem. Mater.* 2015, 27, 1837–1846.
7. Isaacs T.J., Gottlieb M., Feichtner J.D. Optoacoustic properties of thallium phosphorous selenide, Tl_3PSe_4 . *Applied Physics Letters.* 1974, 24(3), 107–109.
8. Peskov M.V., Blatov V.A. Comparative Crystal-Chemical Analysis of Anhydrous Salts $\text{M}_y(\text{TQ}_4)_z$ (T = Si, Ge, P, As; Q = S, Se, Te) and Binary Compounds. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2006, 51(5), 759–768.
9. Alkire R.W., Philip J. Vergamini, Allen C. Larson, Bruno Morosin. Trithallium Tetraselenophosphate, Tl_3PSe_4 , and Trithallium Tetrathioarsenate, Tl_3AsS_4 , by Neutron Time-of-Flight Diffraction. *Acta Crystallographica C.* 1984, 40, 1502–1506.
10. Seidlmayer Stefan. Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. *PhD dis. Universität Regensburg, Regensburg*, 2009.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. Кн. I / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: *Машиностроение*, 2001. С. 872.
12. Alyssa S. Haynes, Constantinos C. Stoumpos, Haijie Chen, Daniel Chica, Mercuri G. Kanatzidis. Panoramic Synthesis as an Effective Materials Discovery Tool: The System Cs/Sn/P/Se as a Test Case. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 10814–10821.

Стаття надійшла до редакції: 06.10.2017.

INTERACTION OF COMPONENTS IN THE $\text{Tl}_3\text{PSe}_4\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$ SYSTEM

Sabov V.I., Potorij M.B., Kityk I.V., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu.

Interaction in the $\text{Tl}_3\text{PSe}_4\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$ system was investigated by differential-thermal analysis (DTA) and powder X-ray diffraction (XRD). Nine samples across 10 mol.% and two near the starting materials at 5 and 95 mol.% were synthesized in the system. The synthesis was carried out in the evacuated to 0.13 Pa quartz ampoules. The maximum temperature was 850 K. Annealing was performed at 573 K for 10 days. The experimental results analyses show that the $\text{Tl}_3\text{PSe}_4\text{-TlSbP}_2\text{Se}_6$ system is not quasibinary. The reason of this could be the partially decomposition of Tl_3PSe_4 during the synthesis of the samples in the system. It may be as a result the thermal dissociation products (ethanelike $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ and $[\text{PSe}_4]^{3-}$ tetrahedron molecular ions) interaction in the flux.