

УДК: 546.683.1+546.682+546.185+546.22+546.05+544.016.2+548.734

**Товт В.О.<sup>1</sup>**, асп.; **Барчій І.Є.<sup>1</sup>**, д.х.н., проф.; **Федорчук А.О.<sup>2</sup>**, д.х.н., проф.;  
**П'ясецькі М.<sup>3</sup>**, д.ф.-м.н., проф.; **Кітик І.В.<sup>4</sup>**, д.ф.-м.н., проф.;  
**Соломон А.М.<sup>5</sup>**, к.ф.-м.н., с.н.с.; **Погодин А.І.<sup>1</sup>**, к.х.н., с.н.с.

## ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000, Україна

<sup>2</sup>Національний університет ветеринарної медицини та біотехнології,  
вул. Пекарська 50, м. Львів, 79010, Україна

<sup>3</sup>Ченстоховський університет ім. Яна Длугоша, вул. Армії Крайової 13/15,  
м. Ченстохов, 42200, Польща

<sup>4</sup>Ченстоховський технологічний університет, вул. Армії Крайової 17,  
м. Ченстохов, 42200, Польща

<sup>5</sup>Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська 21,  
м. Ужгород, 88017, Україна

Стрімкий розвиток сучасної електроніки стимулює створення нових функціональних матеріалів на основі складних сполук для використання в якості робочих елементів напівпровідникової техніки. Науковим базисом пошуку та одержання матеріалів із відтворюваними властивостями є дослідження фізико-хімічної взаємодії у багатокомпонентних системах, вивчення твердих розчинів на основі вихідних і проміжних фаз, аналіз кристалохімічних даних, що сприяє створенню на їх основі перспективних у практичному використанні матеріалів з передбачуваними властивостями. Саме тому значна увага приділяється дослідженню характеру взаємодії компонентів у складних трійних халькогенідних системах, одержанню та вивченню властивостей тернарних сполук (або твердих розчинів), що утворюються в цих системах. Перспективними матеріалами з комплексом високих показників електрофізичних та оптичних властивостей (термоелектричних, п'єзоелектричних, фероелектричних, фотоелектричних та інших) є представники класу гексахалькогендифосфатів загальної формулою  $M_2P_2X_6$  ( $X-S, Se$ ) [1, 2]. Для покращення їх параметрів та прояву нових властивостей можливо в межах збереження загальної електронейтральності сполук здійснити заміщення у катіонній підґратці йонів металу  $2M^{2+}$  на йони  $4M^{1+}$  [3, 4]. Тому вивчення характеру взаємодії у

квазібінарній системі  $TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ , визначення меж існування твердих розчинів на основі тернарних сполук та механізмів їх утворення, що створює наукові основи для вибору раціональних складів, технологічних режимів вирощування якісних монокристалів є актуальним як з теоретичної, так практичної точки зору. Аналіз взаємодії у квазіпотрійній системі  $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$  показав, що вона утворюється квазібінарними системами  $Tl_2Se-In_2Se_3$ ,  $Tl_2Se-P_2Se_4$ ,  $In_2Se_3-P_2Se_4$ . Система  $Tl_2Se-In_2Se_3$  характеризується утворенням двох проміжних тернарних сполук  $TlInSe_2$  (плавиться конгруентно при 1023 К) та  $TlIn_5Se_8$  (утворюється за перитектичною реакцією  $L+In_2Se_3 \leftrightarrow TlIn_5Se_8$  при 1029 К) [5]. У системі  $Tl_2Se-P_2Se_4$  зафіксовано утворення сполуки  $Tl_4P_2Se_6$  з конгруентним характером плавлення при 758 К [6]. Згідно даних роботи [7] система  $In_2Se_3-P_2Se_4$  характеризується утворенням сполуки  $In_4(P_2Se_6)_3$  за синтектичною реакцією  $L_1+L_2 \leftrightarrow In_4(P_2Se_6)_3$  при 880 К. На перетині перерізів  $Tl_4P_2Se_6-In_4(P_2Se_6)_3$  та  $TlInSe_2-P_2Se_4$  утворюється тетрарна сполука  $TlInP_2Se_6$ . Триангуляція квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$  [8] показала, що вона поділяється перерізами  $TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ ,  $TlInP_2Se_6-Tl_4P_2Se_6$ ,  $In_2Se_3-TlInP_2Se_6$ ,  $TlInSe_2-TlInP_2Se_6$ ,  $TlInP_2Se_6-In_4(P_2Se_6)_3$  та  $TlInP_2Se_6-P_2Se_4$  на шість вторинних підсистем.

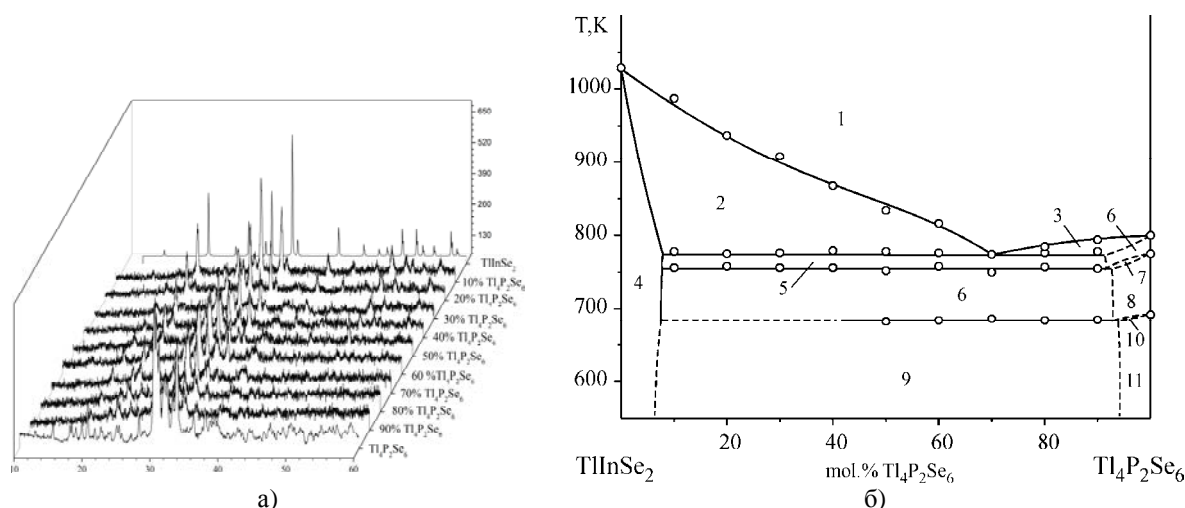
## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Сполуки  $TlInSe_2$  та  $Tl_4P_2Se_6$  одержували одотемпературним методом шляхом сплавлення стехіометричних кількостей бінарного  $Tl_2Se$  з елементарними Індієм, Фосфором та Селеном у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Для цього використовували компоненти високого ступеня чистоти (не менше 99.999 ваг.%). Максимальна температура синтезу складала для  $TlInSe_2$  – 1073 К,  $Tl_4P_2Se_6$  – 853 К. Швидкість нагрівання до максимальної температури складала 50 К/годину, витримка при максимальній температурі 72 години. Охолодження до температури гомогенізуючого відпалу 573 К – 50 К/годину, гомогенізація протягом 120 годин. Лінійність процесів нагрівання та охолодження підтримували програматором РІФ-101. Ідентифікацію складних сполук та сплавів здійснювали методами диференційного термічного (ДТА) (ПДА-01, хромель-алюмелева термопара,  $\pm 5$  К), рентгенофазового (РФА) (ДРОН-3,  $CuK_{\alpha}$ , Ni-фільтр) та мікροструктурного (МСА) (металургійний мікроскоп Lomo Metam R-1). Для вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії в системі  $TlInSe_2$ – $Tl_4P_2Se_6$  було синтезовано 13 сплавів у всьому концентраційному інтервалі. Максимальна температура синтезу складала 1073 К. Рівноважного стану сплавів досягали

шляхом гомогенізації при 573 К протягом 336 годин.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Система  $TlInSe_2$ – $Tl_4P_2Se_6$  (рис. 1) є квазібінарним перерізом квазіпотрійної системи  $Tl_2Se$ – $In_2Se_3$ –“ $P_2Se_4$ ” і характеризується евтектичним типом взаємодії (V-ий тип діаграм стану за Розебомом). Сполуки  $TlInSe_2$  та  $Tl_4P_2Se_6$  плавляться конгруентно при 1029 К та 800 К відповідно. Для сполуки  $Tl_4P_2Se_6$  зафіксовано два поліморфних перетворення:  $htmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow mtmTl_4P_2Se_6$  при 775 К і  $mtmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow ltmTl_4P_2Se_6$  698 К ( $htm$ ,  $mtm$ ,  $ltm$  відповідають високо-, середньо- та низькотемпературним модифікаціям). Гілки первинних кристалізацій фаз  $TlInSe_2$  і  $htmTl_4P_2Se_6$  перетинаються в евтектичній точці з координатами 776 К, 70 мол.%  $Tl_4P_2Se_6$  (нонваріантний рівноважний процес  $L \leftrightarrow TlInSe_2 + htmTl_4P_2Se_6$ ). На основі поліморфних перетворень сполуки  $Tl_4P_2Se_6$  в системі відбуваються два евтектоїдних процеси:  $TlInSe_2 + htmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow mtmTl_4P_2Se_6$  (757 К) та  $TlInSe_2 + mtmTl_4P_2Se_6 \leftrightarrow ltmTl_4P_2Se_6$  (686 К). При температурі евтектичного нонваріантного перетворення область гомогенності на основі складних сполук не перевищує 10 мол.%, при температурі відпалу 573 К складає до 5 мол.%.



**Рис. 1.** Результати РФА сплавів (а) та діаграма стану (б) системи  $TlInSe_2$ – $Tl_4P_2Se_6$ :  
 1–L, 2–L+ $TlInSe_2$ , 3–L+ $htmTl_4P_2Se_6$ , 4– $TlInSe_2$ , 5– $TlInSe_2$ + $htmTl_4P_2Se_6$ , 6– $htmTl_4P_2Se_6$ ,  
 7– $htmTl_4P_2Se_6$ + $mtmTl_4P_2Se_6$ , 8– $mtmTl_4P_2Se_6$ , 9– $TlInSe_2$ + $mtmTl_4P_2Se_6$ ,  
 10– $mtmTl_4P_2Se_6$ + $ltmTl_4P_2Se_6$ , 11– $ltmTl_4P_2Se_6$ .

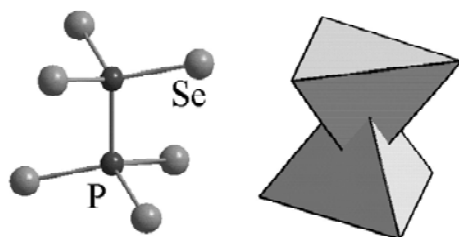
Для складних селенідів  $\text{TlInSe}_2$ ,  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ , був проведений кристалохімічний аналіз структур з використанням пакету програм WinCSD [9], результати якого наведені в табл. Уточнення структурних параметрів здійснювали методом Рітвельда для сполуки  $\text{TlInSe}_2$  у наближенні до структурного типу  $\text{TlGaTe}_2$  [10] (табл.), для сполуки  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  в якості вихідної моделі використовували параметри роботи [11].

Структура  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  є похідною від структури  $\text{SnP}_2\text{S}_6$  [12], утворюється як результат кратного ізовалентного заміщення

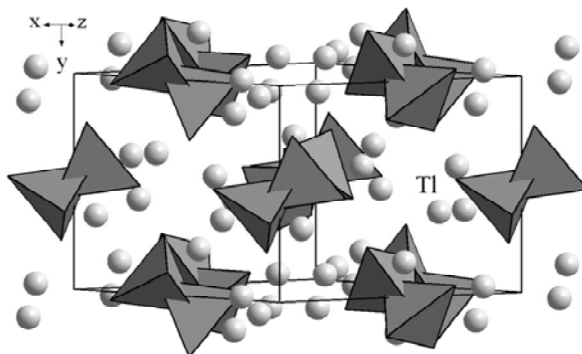
атомів катіонів за схемою  $2\text{M}^{2+} \leftrightarrow 4\text{M}^+$ . У структурі можна виділити аніонну групу атомів  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  у вигляді двох зрощених тетрадрів (рис. 2), між якими у тетрадричних порожнинах розташовані катіони  $\text{Tl}^+$ . Збільшенні кількості атомів катіонів на одну аніонну групу в сполуки  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  по відношенню до  $\text{SnP}_2\text{S}_6$  приводить до незначної деформації кристалічної структури і різної орієнтації аніонних груп  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  відносно одна до одної та рівномірному розподілу йонів  $\text{Tl}^+$  в просторі між ними (рис. 3).

**Таблиця.** Кристалохімічні параметри сполук  $\text{TlInSe}_2$ ,  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$

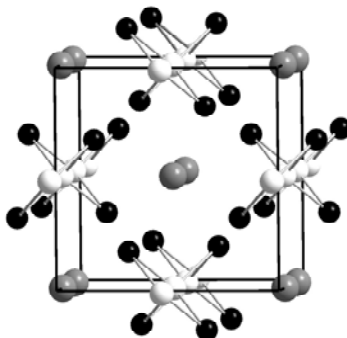
Сполука	Пр. гр.	Параметри кристалічної ґратки
$\text{TlInSe}_2$ [10]	$I4/mcm$ (140)	$a = 8.064(3)$ , $c = 6.833(4)$ Å
$\text{TlInSe}_2$	$I4/mcm$ (140)	$a = 8.06413(4)$ , $c = 6.83310(4)$ Å
$\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ [11]	$P12_1/c1$ (14)	$a=12.216$ , $b=9.038$ , $c=12.300$ Å, $\beta=98.9$
$\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$	$P12_1/c1$ (14)	$a=12.239(2)$ , $b=9.055(2)$ , $c=12.328(2)$ Å, $\beta=98.83(1)$



**Рис. 2.** Розташування атомів аніонної групи  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ .



**Рис. 3.** Укладання поліедрів аніонної групи  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  у структурі сполуки  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ .



**Рис. 4.** Укладання та координаційне оточення у структурі сполуки  $\text{TlInSe}_2$ .

Кристалічна структура сполуки  $\text{TlInSe}_2$  є похідною від бінарного  $\text{TlSe}$ , у якому атоми Талію проявляють змішану валентність  $\text{Tl}^I$ ,  $\text{Tl}^{III}$  і завдяки тетрагональній сингонії займають два різні положення [13, 14]. Йони  $\text{Tl}^+$  (октаедрична координація 8) у структурі  $\text{TlInSe}_2$  розташовані у центрах деформованих та скручених на незначний кут кубів із йонів  $\text{Se}^{2-}$ . Йони  $\text{In}^{3+}$  (тетраедрична координація 4) знаходяться у центрах тетрадрів та утворюють ланцюги з йонів  $\text{Se}^{2-}$  (рис. 4).

### Список використаних джерел

- McGuire M.A., Reynolds T.K., DiSalvo F.J. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides. *Chem. Mater.* 2005, 17, 2875–2884.
- Galdamez A., Manriquez V., Kasaneva J., Avila R.E. Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates:  $\text{AMP}_2\text{Se}_6$  with A j Cu, Ag and M j Bi, Sb. *Mat. s Res. Bull.* 2003, 38, 1063–1072.
- Gave M.A., Bilc D., Mahanti S.D., Breshears J.D., Kanatzidis M.G. On the Lamellar Compounds  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  and  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$ . Antiferroelectric Phase Transitions Due to Cooperative  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Bi}^{3+}$  Ion Motion. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5293–5303.
- Pfeiff R., Knier R. Quaternary selenodiphosphates(IV):  $\text{M(I)M(III)[P}_2\text{Se}_6]$ , (M(I)= Cu, Ag; M(III)= Cr, Al, Ga, In). *J. Alloys Comp.* 1992, 186, 111–133.
- Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium(I) selenide–indium(III) selenide system. *Thermochim. Acta.* 2012, 550, 1–4.
- Поторій М.В. Взаємодія в системах Cu (Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi)–P–S(Se). *Автореф. дис. ... док. хім. наук: 02.00.01–неорганічна хімія. ЛНУ ім. І.Франка, Львів*, 1994.
- 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.
- Товт В.О., Барчий І.С., П'ясецькі М., Кітик І.В., Федорчук А.О., Соломон А.М., Погодін А.І. Триангуляція квазіпотрійної системи  $\text{Tl}_2\text{Se}–\text{In}_2\text{Se}_3–\text{P}_2\text{Se}_4$ . *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2016, 2(36), 14–17.
- Akselrud L., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Ver.4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47, 803–805.
- Banys J., Wondre F.R., Guseinov G. Powder diffraction study of  $\text{TlGaTe}_2$ ,  $\text{TlInTe}_2$  and  $\text{TlInSe}_2$ . *Mater. Lett.* 1990, 9, 269–274.
- 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.* 1985, A40, 1248–1252.
- Israel R., De Gelder R., Smits J.M.M., Beurskens P.T., Eijt S.W.H., Rasing T.H., Van Kempen H., Maior M.M., Motrya S.F. Crystal structures of di-tin-hexa(seleno)hypodiphosphate,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , in the ferroelectric and paraelectric phase. *Z. Kristallogr.* 1998, 213, 34–41.
- Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. С. 220.
- Виноградова Г.В. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М.: Наука, 1984. С. 175.

Стаття надійшла до редакції: 10.05.2017.

## INTERACTION IN THE $\text{TlInSe}_2–\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ SYSTEM

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

Phase equilibria in the  $\text{TlInSe}–\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  quasibinary system was studied by the classical methods of physical-chemical analysis. It is shown that it's characterized by the eutectic type of interaction (eutectic point coordinates are 776 K, 70 mol.%  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ ). In the system formed limited solid solutions based on initial ternary compounds. Analysis of the crystal structure of the  $\text{TlInSe}_2$  and low- $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  compounds was conducted.