

УДК 54.01+546.683.1+546.682+546.18+546.23

<sup>1</sup>Барчій І.С., д.х.н., проф.; <sup>2</sup>Федорчук А.О., д.х.н., проф.; <sup>3</sup>Павлюк В.В., д.х.н., проф.;  
<sup>1</sup>Товт В.О., асп.; <sup>4</sup>П'ясецькі М., PhD, проф.; <sup>1</sup>Стерчо І.П., к.х.н., доц.

## КРИСТАЛІЧНА БУДОВА ТА ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У ПРОМІЖНИХ СПОЛУКАХ СИСТЕМИ $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$

<sup>1</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, Україна

<sup>2</sup>Львівський Національний університет ветеринарної медицини та біотехнології  
ім. С.З. Гжицького, Львів, Україна

<sup>3</sup>Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

<sup>4</sup>Університет ім. Яна Длугоша, Ченстохова, Польща

e-mail: igor.barchiy@uzhnu.edu.ua

Розвиток сучасних технологій стимулює науковців, які працюють в області неорганічного матеріалознавства, до пошуку нових речовин з комплексом заданих параметрів, що дозволить створювати на їх основі функціональні матеріали для електронної техніки. Цілеспрямований підхід до вирішення цього питання базується на використанні елементів «хімічного дизайну», який шляхом варіації складу та будови сполук дозволяє змінювати тип хімічного зв'язку, що відображається на зміні електрофізичних, оптичних властивостей. Перспективними речовинами, які знайшли широке використання при виготовленні робочих елементів для напівпровідникової ІЧ та лазерної техніки, термогенерації, сонячної енергетики, є матеріали на основі складних халькогенідних сполук [1-5]. Серед них особлива увага приділяється сполукам типу  $M_2P_2Se_6$ , похідними від  $Sn_2P_2S_6(Se_6)$ . Модифікація складу сполук  $M_2P_2Se_6$  шляхом ізовалентних заміщень халькогена  $S \rightarrow Se$ , які формують каркас аніонної групи  $[P_2X_6]^{4-}$ , а також  $Sn^{2+} \rightarrow Pb^{2+}$ , гетеровалентних заміщень  $2Sn^{2+} \rightarrow 4M1^+$  ( $M1 - K^+, Na^+, Rb^+, Tl^+, Ag^+, Cu^+$ ),  $2Sn^{2+} \rightarrow M1^+ + M2^{3+}$  ( $M2 - In^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}$ ) приводить до утворення нових структур із різним заповненням катіонної підґратки, що супроводжується зміною кристалохімічних параметрів [6-13].

Вивчення фізико-хімічної взаємодії у системі  $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$  показало, що проміжні складні халькогенідні сполуки з конгруентним характером плавлення  $In_2Se_3$  (1162 K) [14],  $TlInSe_2$  (1023 K) [14],  $In_4(P_2Se_6)_3$

(880 K) [15, 16],  $Tl_4P_2Se_6$  (758 K) [17],  $TlInP_2Se_6$  (875 K) [16, 18] утворюють між собою п'ять квазібінарних перерізів  $TlInSe_2-Tl_4P_2Se_6$ ,  $TlInP_2Se_6-In_2Se_3-TlInP_2Se_6$ ,  $TlInSe_2-TlInP_2Se_6$ ,  $TlInP_2Se_6-In_4(P_2Se_6)_3$  евтектичного типу з формуванням граничних твердих розчинів на основі компонентів взаємодії [19].

### Експериментальна частина

Синтез сполук  $TlInSe_2$ ,  $In_4(P_2Se_6)_3$ ,  $Tl_4P_2Se_6$ ,  $TlInP_2Se_6$  здійснювали прямим одно-температурним методом у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах із попередньо одержаного талій(I) селеніду та простих речовин високої чистоти: талію марки ТІ-000 (0.99997), індію Ос.ч. In-7N (0.99999), фосфору Ос.ч. 9-3 (0.999998), селену Ос.ч. 17-3 (0.999998). Максимальні температури синтезу складали:  $Tl_2Se - 693$  K,  $In_2Se_3 - 1223$  K,  $TlInSe_2 - 1073$  K,  $In_4(P_2Se_6)_3 - 993$  K,  $Tl_4P_2Se_6 - 853$  K,  $TlInP_2Se_6 - 923$  K; витримка при максимальній температурі – 72 год. Швидкість нагрівання та охолодження (50 K/год) підтримувалась програмованим пристроєм РІФ-101. Для ідентифікації одержаних сполук використовували класичні методи фізико-хімічного аналізу – диференціальний термічний (ПДА-01, хромель-алюмелева термopара,  $\pm 5$  K, цифровий запис даних на комп'ютер), рентгенівський (ДРОН 4-13,  $CuK_{\alpha}$ , Ni-фільтр) та мікроструктурний (металургійний мікроскоп Lomo Metam R-1) аналізи. Кристалохімічні розрахунки здійснювали з використанням програмного комплексу WinCSD [20].

### Результати та їх обговорення

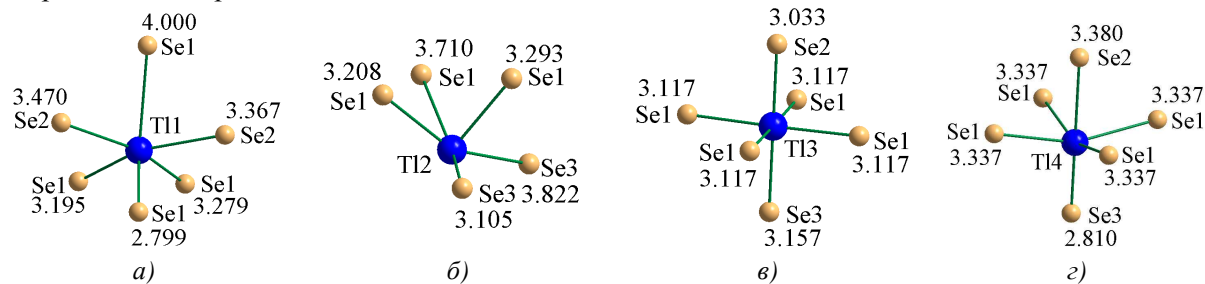
Кристалоструктурні дослідження складних халькогенідів системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$  проводили методом порошку. Уточнення структурних параметрів проміж-

них сполук здійснювали методом Рітвельда, шляхом порівнянням теоретично розрахованого профілю дифрактограми з експериментальним. У табл. 1 наведені кристалохімічні параметри досліджуваних сполук системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$ .

**Таблиця 1.** Кристалохімічні параметри сполук системи  $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$

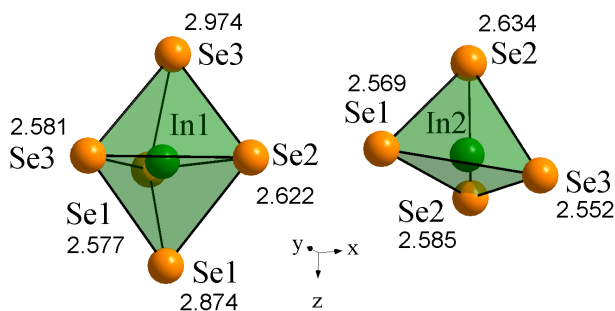
Сполука	Сингонія, пр.гр.	Параметри елементарної комірки
$In_2Se_3$ [21]	гексагональна, $P6_3$	$a=7.129(1), c=19.381(2) \text{ \AA}$
$Tl_2Se$ [22]	тетрагональна, $P4/n$	$a=8,5400; c=12,3800 \text{ \AA}$
$TlInSe_2$ [17]	тетрагональна, $I4/mcm$	$a=8.06413(4), c=6.83310(4) \text{ \AA}$
$Tl_4P_2Se_6$ [17]	моноклінна, $P12_1/c1$	$a=12.239(2), b=9.055(2), c=12.328(2) \text{ \AA}$ , $\beta=98.83(1)^\circ$
$In_4(P_2Se_6)_3$ [16]	тригональна, $R3h$	$a=6.3808(8), c=20.014(4) \text{ \AA}$
$TlInP_2Se_6$ [16, 18]	триклінна, $P-1(2)$	$a=6.4488(7), b=7.5420(9), c=12.166(2) \text{ \AA}$ , $\alpha=100.72(0), \beta=93.63(0), \gamma=113.32(0)^\circ$

У структурі сполуки  $Tl_2Se$  ( $tP32,85$ ), структурний тип  $Tl_5Se_3$ , можна виділити два сорти атомів Талію. Координаційне оточення атомів Tl1 та Tl2, які виступають в якості катіонів, утворюють сильно деформований октаедр (рис. 1 а) та дефектний-1 октаедр (рис. 1 б), атоми Tl3 і Tl4 (рис. 1 в-г) виступають в якості центрального аніоноутворюючого атома і розташовуються всередині октаедрів  $[TlSe_6]$ .



**Рис. 1.** Координаційне оточення атомів Талію та міжатомні відстані Tl–Se в структурі сполуки  $Tl_2Se$ .

В структурі сполуки  $In_2Se_3$  ( $hP30,169$ ) атоми In1, які утворюють катіонну підгратку, оточені атомами Se1, Se2 та Se3 у вигляді тригональної біпіраміди, координаційне оточення атомів In2, які формують аніонну групу  $[InSe_4]^{5-}$ , представлено у вигляді тетраедра (рис. 2).



**Рис. 2.** Координаційне оточення атомів Індію та міжатомні відстані In–Se в структурі сполуки  $In_2Se_3$ .

Кристалічна структура сполуки  $TlInSe_2$  ( $I\bar{1}6,140$ ) має шарувату будову та є похідною від структури бінарного  $TlSe$ . Її можна представити як укладання сіток з атомів аніонної групи  $[InSe_4]^{5-}$  та катіонів  $Tl^+$  (рис. 3). Атоми  $Tl$  у структурі  $TlInSe_2$

розташовані у центрах деформованих та скручених на незначний кут кубів із йонів  $Se^{2-}$  (тетрагонально антипризматична координація, КЧ 8). Атоми  $In$  знаходяться у центрах тетрадрів  $[InSe_4]^{5-}$  (тетраедрична координація, КЧ 4) та формують аніонну підґратку.

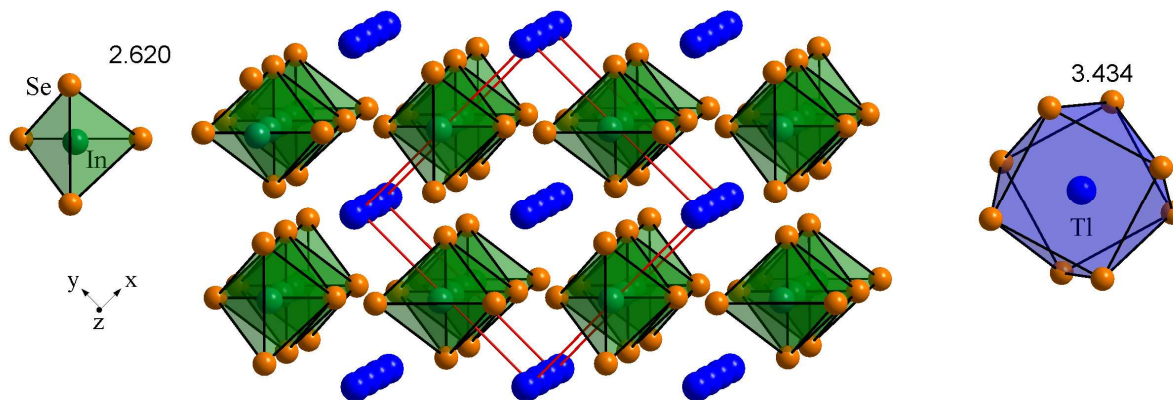


Рис. 3. Укладання поліедрів  $[InSe_4]^{5-}$  у структурі сполуки  $TlInSe_2$ .

Кристалохімічний аналіз сполук, похідних типу  $M_2P_2Se_6$  показав, що в їх структурі можна виділити аніонну групу атомів  $[P_2Se_6]^{4-}$  у вигляді двох зрощених тетрадрів (рис. 4), пара P–P з атомів

Фосфору займають октаедричні пустоти між площинами атомів Селену. Атоми катіонів ( $Tl$ ,  $In$ ) займають положення між шарів з атомів аніонних груп.

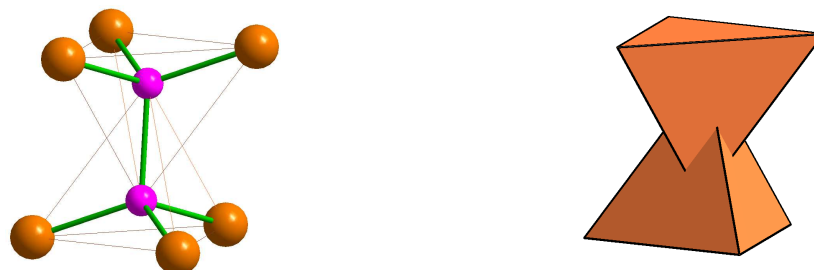


Рис. 4. Розташування атомів аніонної групи  $[P_2Se_6]^{4-}$ .

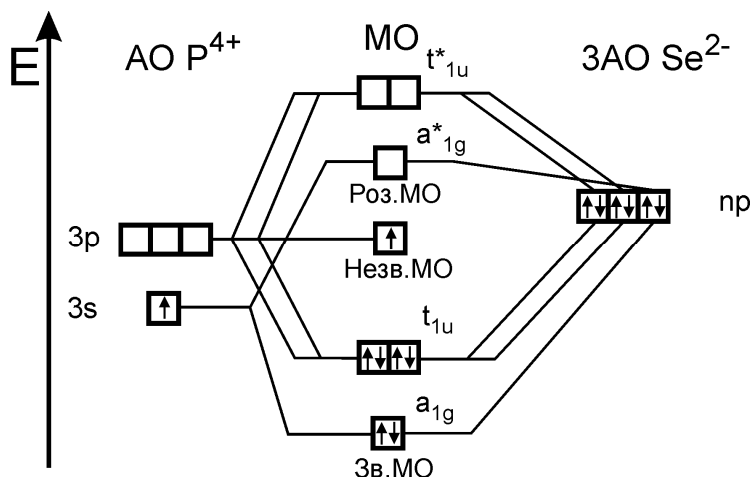


Рис. 5. Схема утворення аніону  $[PSe_3]^{2-}$  методом МО.

Утворення стабільної аніонної групи  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ , з точки зору методу молекулярних орбіталей (рис. 5), відбувається у два етапи. Спочатку утворюється радикал-аніон  $\bullet[\text{PSe}_3]^{2-}$ . Атом Фосфору знаходиться в стані  $sp^3$ -гібридизації ( $d$ -орбіталі Фосфору участі в гібридизації не беруть). Одна АО  $\text{P}^{4+}$  та три АО  $\text{Se}^{2-}$  формують систему з трьох зв'язуючих  $a_{1g}$ ,  $t_{1u}$  (заповнені шістьма спареними електронами), трьох розпушуючих  $a^*_{1g}$ ,  $t^*_{1u}$  (незаповнені електронами) та однієї незв'язуючої МО (один неспарений електрон). Утворення P–P зв'язку аніонної групи  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  відбувається за рахунок перекриття 2-х незв.МО аніонів  $[\text{PSe}_3]^{2-}$  з утворенням спільної електронної пари  $\bullet[\text{PSe}_3]^{2-} + \bullet[\text{PSe}_3]^{2-} \rightarrow [\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ .

У структурі  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ , ( $mP48,14$ ), похідної від структури  $\text{SnP}_2\text{Se}_6$ , аніонна підгратка формується групою атомів  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ , між якими у тетраедричних пустотах розташовані катіони  $\text{Tl}^+$  (рис. 6). У структурі сполуки слід розрізнявати два типи атомів Талію (рис. 7). Атоми Tl1 та Tl2 зміщені у міжшаровий простір, Tl3 та Tl4 розташовані між аніонними групами  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  в середині шару. Збільшення кількості атомів катіонів на одну аніонну групу в сполуці  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  по відношенню до  $\text{SnP}_2\text{Se}_6$  приводить до незначної деформації кристалічної структури та різної орієнтації аніонних груп  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  відносно одна до одної.

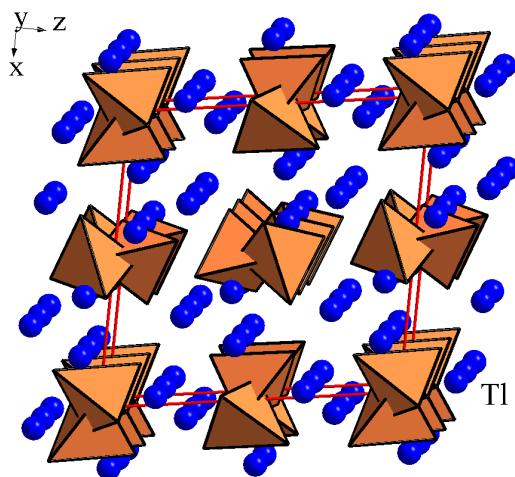


Рис. 6. Укладання полієдрів  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  в структурі сполуки  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ .

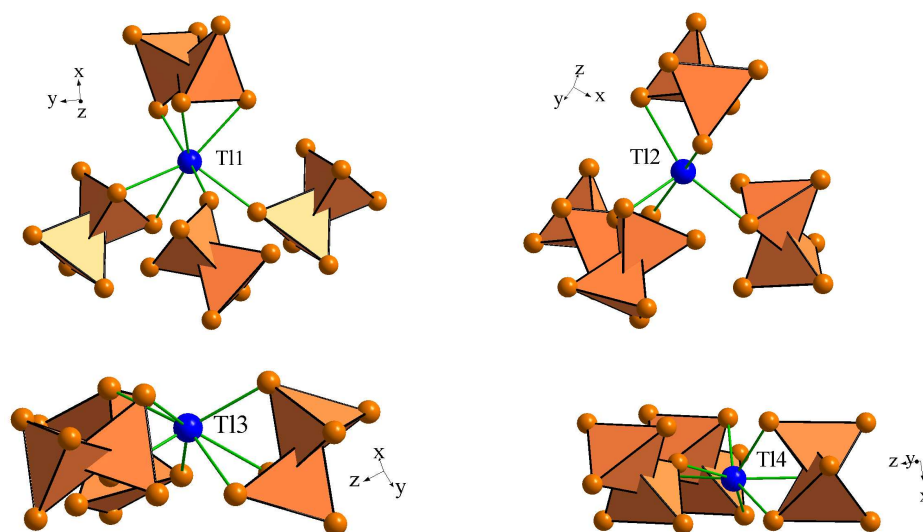


Рис. 7. Розташування атомів Талію між аніонними групами  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  в структурі сполуки  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ .

Кристалічну структуру сполуки  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  ( $hR30,146$ ) також можливо представити у вигляді укладки атомів аніонної групи  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  (рис. 8). Катіони  $\text{In}^{3+}$  мають трикутне оточення із атомів аніонної

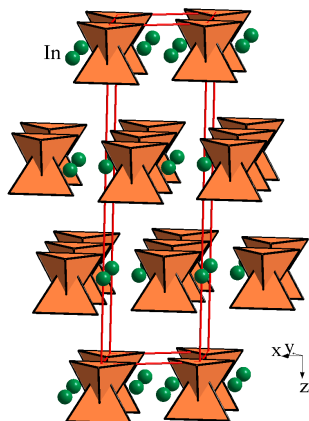


Рис. 8. Укладання поліедрів  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  в структурі сполуки  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ .

групи  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  і в межах даного оточення контактують з шістьма атомами Селену з координацією у вигляді октаедра (ДКО у вигляді кубооктаедра).

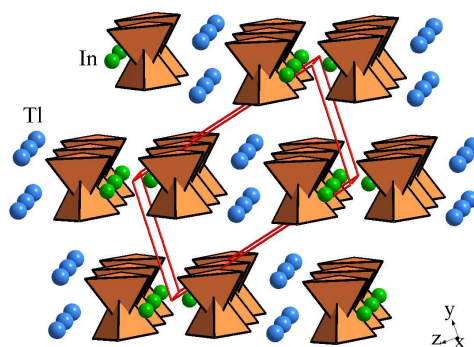


Рис. 9. Укладання поліедрів  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  в структурі сполуки  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ .

У структурі  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  ( $aP20,2$ ) катіони  $\text{In}^{3+}$  зміщуються в бік тетраедричних порожнин між аніонними групами  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ , знаходячись на межі поділу тетраедричних та октаедричних порожнин (в межах другого координаційного оточення ДКО), катіони  $\text{Tl}^+$  зміщаються в бік октаедричних порожнин. Катіони  $\text{In}^{3+}$  розташовані в одній площині з центрами аніонних груп  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ , катіони  $\text{Tl}^+$  дещо зміщені відносно даної площини (рис. 9).

При переході  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3 \rightarrow \text{TlInP}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  із зменшенням загальної електро-негативності атомів ( $\chi$ ) катіонної групи

(збільшенні загального числа атомів катіонів на одну аніонну групу  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ ) спостерігається відповідне зменшення міжатомних відстаней між парою атомів Фосфору P–P від  $3,082 \text{ \AA} \rightarrow 2,278 \text{ \AA} \rightarrow 2,217 \text{ \AA}$ , а також зв'язків P–Se  $2,193 \div 2,233 \text{ \AA} \rightarrow 2,184 \div 2,235 \text{ \AA} \rightarrow 2,100 \div 2,246 \text{ \AA}$ , що може вказувати на збільшення стабільності аніонної групи  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  (рис. 10). Також для сполуки  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  спостерігається помітна деформація спарених тетраедрів  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  (відображається у зміні міжатомних кутів Se–P–P, табл. 2).

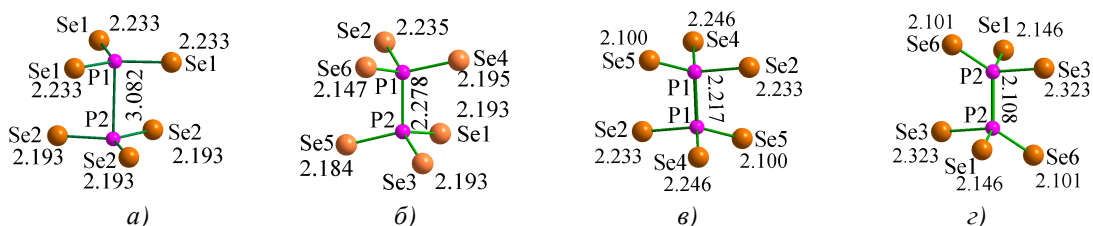


Рис. 10. Міжатомні відстані в аніонній групі  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  сполук  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  (а),  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$  (б) та  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  (в, з).

Таблиця 2. Кути між атомами в системі зв'язків Se–P–P аніонних груп  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$

$\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$		$\text{TlInP}_2\text{Se}_6$		$\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$	
Se <sub>1</sub> –P <sub>1</sub> –P <sub>2</sub>	91.5 °	Se <sub>1</sub> –P <sub>2</sub> –P <sub>1</sub>	104.5 °	Se <sub>2</sub> –P <sub>1</sub> –P <sub>1</sub>	100.1 °
Se <sub>2</sub> –P <sub>2</sub> –P <sub>1</sub>	92.7 °	Se <sub>4</sub> –P <sub>2</sub> –P <sub>1</sub>	106.4 °	Se <sub>4</sub> –P <sub>1</sub> –P <sub>1</sub>	99.5 °
		Se <sub>6</sub> –P <sub>2</sub> –P <sub>1</sub>	109.1 °	Se <sub>4</sub> –P <sub>1</sub> –P <sub>2</sub>	114.7 °
		Se <sub>2</sub> –P <sub>1</sub> –P <sub>2</sub>	105.5 °	Se <sub>1</sub> –P <sub>2</sub> –P <sub>2</sub>	109.2 °
		Se <sub>3</sub> –P <sub>1</sub> –P <sub>2</sub>	105.8 °	Se <sub>3</sub> –P <sub>2</sub> –P <sub>2</sub>	94.9 °
		Se <sub>5</sub> –P <sub>1</sub> –P <sub>2</sub>	108.4 °	Se <sub>6</sub> –P <sub>2</sub> –P <sub>2</sub>	122.1 °

Кристалохімічний аналіз сполук  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ ,  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  показав, що в їх структурі атоми катіонів (металів), знаходячись у великих пустотах поміж атомів аніонних груп мають асиметричне оточення, що буде зумовлювати наявність цікавих фізичних властивостей в матеріалах на основі вказаних сполук.

Властивості напівпровідникових сполук залежать не тільки від їх кристалічної будови, ступеня дефектності структури, геометрії елементів, які входять до складу сполук, але і типу хімічного зв'язку.

Ускладнюючи будову напівпровідників можливо цілеспрямовано змінювати тип хімічного зв'язку у сполуках, і відповідно, змінювати електрофізичні та оптичні властивості. Інформацію про відносний вклад тієї чи іншої компоненти зв'язку можна одержати на основі кристалохімічних досліджень відповідних сполук, а також будови атомів (іонів), що утворюють зв'язки, розмірних факторів (табл. 3). В табл. 4 наведено відомості про міжатомні відстані в бінарних та тернарних селенідах.

**Таблиця 3.** Енергетичні характеристики атомів елементів, які входять до складу досліджуваних сполук

Атом	Електрона будова атому	$\chi$	$r_{ков}, \text{Å}$	$r_{ков}, \text{Å}$
Tl	$[\text{Xe}]5d^{10}6s^26p^1$	1.1(I)*	(+1) 1.47	1.48
In	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$	1.4(III)*	(+3) 0.81	1.44
P	$[\text{Ne}]3s^23p^3$	2.0(IV)*	(+3) 0.44 (+5) 0.35	1.06
Se	$[\text{Ar}]4s^24p^4$	2.3*	(-2) 1.91	1.16

\*Примітка. Електронегативності елементів ( $\chi$ ) наведено для кристалів [23].

**Таблиця 4.** Розрахункові та експериментальні значення міжатомних відстаней у складних селенідах системи  $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$

Сполука	Tl-Se	In-Se	P-Se
	Експериментальні відстані, Å		
$\text{Tl}_2\text{Se}$	3.11÷3.82		
$\text{In}_2\text{Se}_3$		2.75÷3.52	
$\text{TlInSe}_2$	3.43	2.63	
$\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$	2.98÷3.98		2.10 ÷2.25
$\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$		2.70÷2.73	2.29÷2.30
$\text{TlInP}_2\text{Se}_6$	3.21÷4.00	2.68÷2.86	2.18÷2.24
Розрахункові відстані, Å			
$\Sigma r_{ков}^*$	2.64	2.60	2.22
$\Sigma r_{іон}^*$	3.38	2.72	2.35
$i_{іон}^*$	42	32	12

\*Примітка. Міжатомні відстані представлені між катіонами  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{In}^{3+}$  та  $\text{Se}^{2-}$  аніонних груп.  $\Sigma r_{ков}$ ,  $\Sigma r_{іон}$ ,  $i_{іон}$  – відповідно сума ковалентних, іонних радіусів, ступінь іонності зв'язку.

Аналіз результатів вказує на те, що для бінарних сполук характерний змішаний тип хімічного зв'язку – іонно-ковалентний. Для талій(I) селеніду експериментально встановлена довжина зв'язку Tl-Se наближається до суми іонних радіусів  $\text{Tl}^+$  та  $\text{Se}^{2-}$ , що вказує на перевагу іонної складової. Для індій(III) селеніду експериментальні значення довжини зв'язку In-Se також наближуються до суми іонних радіусів, що вказує на перевагу іонної складової, проте поляризація зв'язків для  $\text{In}_2\text{Se}_3$  значно менша по відношенню до  $\text{Tl}_2\text{Se}$ .

При переході від бінарних сполук до складних сполук  $\text{TlInSe}_2$ ,  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  та  $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ , завдяки транс-впливу у системі зв'язків Tl-P-Se, спостерігається збільшення поляризації зв'язків Tl-Se, що вказує на зростання вкладу іонної складової хімічного зв'язку. Протилежна картина спостерігається для зв'язків In-Se, поляризація яких зменшується, що приводить до підвищення влади ковалентної складової. Збільшення іонності зв'язків між катіонами  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{In}^{3+}$  та  $\text{Se}^{2-}$  аніонних груп також приводить до



зменшення вкладу металічної складової у тернарних та тетрарних сполуках по відношенню до бінарних селенідів.

### Список використаних джерел

1. Шевельков А.В. Химический аспект в создании термоэлектрических материалов. *Успехи химии*. 2008, 77(1), 3–21.
2. Kanadzidis M.G. The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials. - Terry M. Tritt (Eds.), *Semiconductors and Semimetals, Academ. Press, San Diego, San Francisco, N.Y.* 2001, 69, 51–98.
3. 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.
4. Barchij I.E., Sabov M.Yu, El-Naggar A.M., AlZayed N. S., Albassam A.A., Fedorchuk A.O., Kityk I.V.  $Tl_4SnS_3$ ,  $Tl_4SnSe_3$  and  $Tl_4SnTe_3$  crystals as novel IR induced optoelectronic materials. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2016, 27, 3901–3905.
5. Reshak A.H., Alahmed Z.A., Barchij I., Sabov M., Plucinski K.J., Kityk I.V., Fedorchuk A.O. The influence of replacing Se by Te on electronic structure and optical properties of  $Tl_4PbX_3$  (X=Se or Te): Experimental and Theoretical investigations. *RSC Adv.* 2015, 5, 1–9.
6. Kanatzidis M.G. New directions in synthetic solid state chemistry: chalcophosphate salt fluxes for discovery of new multinary solids. *Solid State Mat. Sci.* 1997, 2, 139–149.
7. Chung I., Karst A.L., Weliky D.P., Kanatzidis M.G.  $[P_6Se_{12}]^{4-}$ : A Phosphorus-Rich Selenophosphate with Low-Valent P Centers. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 2785–2787.
8. 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,  $Sn_2P_2Se_6$ , in the ferroelectric and paraelectric phase. *Z. Kristallogr.* 1998, 213, 34–41.
9. Galdamez A., Manriquez V., Kasaneva J., Avila R.E. Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates:  $AMP_2Se_6$  with A = Cu, Ag and M = Bi, Sb. *Mat. Res. Bull.* 2003, 38, 1063–1072.
10. Gave M.A., Bilc D., Mahanti S.D., Breshears J.D., Kanatzidis M.G. On the lamellar compounds  $CuBiP_2Se_6$ ,  $AgBiP_2Se_6$  and  $AgBiP_2S_6$ . Antiferroelectric phase transitions due to cooperative  $Cu^+$  and  $Bi^{3+}$  ion motion. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5293–5303.
11. Cajipe V.B., Ravez J., Maisonneuve V., Simon A., Payen C., Von Der Muhll R., Fischer J.E. Copper ordering in lamellar  $CuMP_2S_6$  (M=Cr, In) Transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase. *Ferroelectrics.* 1996, 185, 135–138.
12. Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B., Payen C., Ravez J., Fischer J.E. Copper sublattice ordering in layered  $CuMP_2S_6$  (M=Cr, In). *J. Alloys Comp.* 1999, 283, 122–127.
13. Поторий М.В., Милян П.М. Закономерности и особенности взаимодействия компонентов в системах Me–P–S(Se) (Me – Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi). *Укр. хим. журн.* 2016, 82(2), 71–78.
14. Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium(I) selenide–indium(III) selenide system. *Thermochimica Acta.* 2012, 550, 1–4.
15. Voroshilov Y.V., Gebesh V.Y., Potorii M.V. Phase equilibria in the system In–P–Se and crystal structure of  $\beta$ - $In_4(P_2Se_6)_3$ . *Inorg. Mater.* 1991, 27, 2141–2144.
16. Tovt V., Barchiy I., Piasecki M., Kityk I., Fedorchuk A. Investigations of  $TlInP_2Se_6$ – $In_4(P_2Se_6)_3$  system and optical properties of complex compounds. *Hung. J. Industry Chem. (HJIC).* 2017, 3, 146–152.
17. Товт В.О., Барчий І.С., Федорчук А.О., П'ясецькі М., Кітик І.В., Соломон А.М., Погодін А.І. Взаємодія в системі  $TlInSe_2$ – $Tl_4P_2Se_6$ . *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія».* 2017, 1(37), 55–58.
18. Barchii I.E., Tovt V.A., Piasecki M., Fedorchuk A.A., Solomond A.M., Pogodin A.I. Physicochemical Interaction in the  $TlInSe_2$ – $TlInP_2Se_6$  System. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018, 63(4), 537–542.
19. Товт В.О., Барчий І.С., П'ясецькі М., Кітик І.В., Федорчук А.О., Соломон А.М., Погодін А.І. Тріангуляція квазіпотрійної системи  $Tl_2Se$ – $In_2Se_3$ –“ $P_2Se_4$ ”. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія».* 2016, 2(36), 14–17.
20. Akselrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Ver.4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014, 47, 803–805.
21. 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.
22. 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.
23. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: *Издательство стандартов*, 1986. С. 240.

Стаття надійшла до редакції: 09.04.2019.

## CRYSTAL STRUCTURE AND CHEMICAL BOND IN INTERMEDIATE COMPOUNDS OF $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$ SYSTEM

<sup>1</sup>Barchiy I.E., <sup>2</sup>Fedorchuk A.A., <sup>3</sup>Pavlyuk V.V., <sup>1</sup>Tovt V.A., <sup>4</sup>Piasecki M., <sup>1</sup>Stercho I.P.

<sup>1</sup>*Uzhhorod National University, Pidhirna St., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine*

<sup>2</sup>*National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Pekarska St., 50, 79010 Lviv, Ukraine*

<sup>3</sup>*Ivan Franko National University of Lviv, University St., 1, 79000 Lviv, Ukraine*

<sup>4</sup>*J.Dlugosz University, Armii Krajowej St., 13/15, 42200 Częstochowa, Poland*  
*e-mail: igor.barchiy@uzhnu.edu.ua*

Perspective compounds that are widely used in production of working elements for semiconductor IR and laser technology, thermal generation, solar power, are materials based on complex chalcogenide compounds. Special attention is paid to compounds of the  $M_2P_2Se_6$  type, derived from  $Sn_2P_2S_6(Se_6)$ . Modification of the composition of  $M_2P_2Se_6$  type compounds by isovalent substitutions of the chalcogen  $S \rightarrow Se$ , which form the sublattice of the anionic group  $[P_2X_6]^{4-}$ , as well as  $Sn^{2+} \rightarrow Pb^{2+}$ , heterovalent substitutions  $2Sn^{2+} \rightarrow 4M^{1+}$  ( $M1 - K^+, Na^+, Rb^+, Tl^+, Ag^+, Cu^+$ ),  $2Sn^{2+} \rightarrow M1^{1+} + M2^{3+}$  ( $M2 - In^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}$ ) leads to the formation of new structures with different structure of cation sublattice, which is accompanied by a change in crystal-chemical parameters.

Study of physical-chemical interaction in the  $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$  system showed that intermediate complex selenides which melts congruently  $In_2Se_3$  (1192 K),  $TlInSe_2$  (1023 K),  $Tl_4P_2Se_6$  (758 K),  $In_4(P_2Se_6)_3$  (880 K),  $TlInP_2Se_6$  (875 K) form five quasi-binary eutectic type sections with formation of limited solid solution.

Crystalstructure studies of complex chalcogenides of the  $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$  system were carried out by a powder method. Refinement of the structural parameters of intermediate compounds was carried out by the Rietveld method. Crystal-chemical parameters of compounds in the  $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$  system are:  $In_2Se_3$  hexagonal,  $P6_1$ ,  $a=7.129$ ,  $c=19.381$  Å;  $Tl_2Se$  tetragonal,  $P/n$ ,  $a=8.540$ ;  $c=12.380$  Å;  $TlInSe_2$  tetragonal,  $I4/mcm$ ,  $a=8.064$ ,  $c=6.833$  Å;  $Tl_4P_2Se_6$  monoclinic,  $P12_1/c1$ ,  $a=12.239$ ,  $b=9.055$ ,  $c=12.328$  Å,  $\beta=98.83^\circ$ ;  $In_4(P_2Se_6)_3$  trigonal,  $R3h$ ,  $a=6.381$ ,  $c=20.014$ ;  $TlInP_2Se_6$  triclinic,  $P-1(2)$ ,  $a=6.449$ ,  $b=7.542$ ,  $c=12.166$  Å,  $\alpha=100.72$ ,  $\beta=93.63^\circ$ ,  $\gamma=113.32^\circ$ .

The crystal-chemical analysis of the  $M_2P_2Se_6$  type compounds showed that in their structure anionic group of atoms  $[P_2Se_6]^{4-}$  can be isolated in the form of two fused tetrahedron, a pair of P-P from Phosphorus atoms occupy octahedron voids between the planes of Selenium atoms, cations of atoms (Tl, In) occupy position between layers of atoms of anionic groups. In the transition of  $In_4(P_2Se_6)_3 \rightarrow TlInP_2Se_6 \rightarrow Tl_4P_2Se_6$  with a decrease in the total electronegativity of the atoms of the cationic group (an increase in the total number of cations atoms per anionic group  $[P_2Se_6]^{4-}$ ), there is a corresponding decrease in the interatomic distances between a pair of Phosphorus P-P atoms from  $3.082$  Å  $\rightarrow$   $2.278$  Å  $\rightarrow$   $2.217$  Å, as well as the connections of P-Se  $2.193+2.233$  Å  $\rightarrow$   $2.184+2.235$  Å  $\rightarrow$   $2.100+2.246$  Å, indicating an increase in the stability of the anionic group  $[P_2Se_6]^{4-}$ . For compound  $Tl_4P_2Se_6$  there is a discernible deformation of fused tetrahedron  $[P_2Se_6]^{4-}$ .

An analysis of crystal-chemical studies has shown that binary compounds characterized by a mixed type of chemical bond – ionic-covalent. Transition from binary compounds to complex compounds  $TlInSe_2$ ,  $TlInP_2Se_6$ ,  $In_4(P_2Se_6)_3$  and  $TlInP_2Se_6$ , due to trans-effects in the Tl-P-Se bonds system, increases the polarization of Tl-Se bonds, indicating an increase in contribution ionic component of chemical bonding. The opposite processes is observed for In-Se bonds, the polarization of which decreases, which leads to an increase in the power of the covalent component. An increase in the ion bond between cations of  $Tl^+$ ,  $In^{3+}$  and  $Se^{2-}$  anionic groups also leads to decrease in the contribution of the metallic component in the ternary and quaternary compounds to binary selenides.

**Keywords:** selenodiphosphate; crystal structure; chemical bond.



## References

1. Shevelkov A.V. Chemical aspects of creation of thermoelectric materials. *Usp. Khim.* 2008, 77(1), 3–21 (in Russ.).
2. Kanadzidis M.G. The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials. - Terry M. Tritt (Eds.), *Semiconductors and Semimetals, Academ. Press, San Diego, San Francisco, N.Y.* 2001, 69, 51–98.
3. 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.
4. Barchij I.E., Sabov M.Yu., El-Naggar A.M., AlZayed N. S., Albassam A.A., Fedorchuk A.O., Kityk I.V.  $Tl_4SnS_3$ ,  $Tl_4SnSe_3$  and  $Tl_4SnTe_3$  crystals as novel IR induced optoelectronic materials. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2016, 27, 3901–3905.
5. Reshak A.H., Alahmed Z.A., Barchij I., Sabov M., Plucinski K.J., Kityk I.V., Fedorchuk A.O. The influence of replacing Se by Te on electronic structure and optical properties of  $Tl_4PbX_3$  (X=Se or Te): Experimental and Theoretical investigations. *RSC Adv.* 2015, 5, 1–9.
6. Kanatzidis M.G. New directions in synthetic solid state chemistry: chalcophosphate salt fluxes for discovery of new multinary solids. *Solid State Mat. Sci.* 1997, 2, 139–149.
7. Chung I., Karst A.L., Weliky D.P., Kanatzidis M.G.  $[P_6Se_{12}]^{4-}$ : A Phosphorus-Rich Selenophosphate with Low-Valent P Centers. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 2785–2787.
8. 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,  $Sn_2P_2Se_6$ , in the ferroelectric and paraelectric phase. *Z. Kristallogr.* 1998, 213, 34–41.
9. Galdamez A., Manriquez V., Kasaneva J., Avila R.E. Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates:  $AMP_2Se_6$  with A = Cu, Ag and M = Bi, Sb. *Mat. Res. Bull.* 2003, 38, 1063–1072.
10. Gave M.A., Bilc D., Mahanti S.D., Breshears J.D., Kanatzidis M.G. On the lamellar compounds  $CuBiP_2Se_6$ ,  $AgBiP_2Se_6$  and  $AgBiP_2S_6$ . Antiferroelectric phase transitions due to cooperative  $Cu^+$  and  $Bi^{3+}$  ion motion. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5293–5303.
11. Cajipe V.B., Ravez J., Maisonneuve V., Simon A., Payen C., Von Der Muhll R., Fischer J.E. Copper ordering in lamellar  $CuMP_2S_6$  (M=Cr, In) Transition to an antiferrielectric or ferrielectric phase. *Ferroelectrics.* 1996, 185, 135–138.
10. Pfeiff R., Kniep R. Quaternary selenodiphosphates(IV):  $M(I)M(III)[P_2Se_6]$ , (M(I) = Cu, Ag; M(III) = Cr, Al, Ga, In). *J. Alloys Comp.* 1992, 186, 111–133.
12. Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B., Payen C., Ravez J., Fischer J.E. Copper sublattice ordering in layered  $CuMP_2S_6$  (M=Cr, In). *J. Alloys Comp.* 1999, 283, 122–127.
13. Potoriy M.V., Milyan P.M. Regularities and peculiarities of interaction in Me–P–S(Se) systems (Me – Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi). *Ukr. Khim. Zh.* 2016, 82(2), 71–78 (in Russ.).
14. Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium(I) selenide–indium(III) selenide system. *Thermochim. Acta.* 2012, 550, 1–4.
15. Voroshilov Y.V., Gebesh V.Y., Potorii M.V. Phase equilibria in the system In–P–Se and crystal structure of  $\beta$ - $In_4(P_2Se_6)_3$ . *Inorg. Mater.* 1991, 27, 2141–2144.
16. Tovt V., Barchiy I., Piasecki M., Kityk I., Fedorchuk A. Investigations of  $TlInP_2Se_6$ – $In_4(P_2Se_6)_3$  system and optical properties of complex compounds. *Hung. J. Industry Chem. (HJIC).* 2017, 3, 146–152.
17. Tovt V.O., Barchiy I.E., Fedorchuk A.O., P'yasetSKI M., Klitik I.V., Solomon A.M., Pogodin A.I. Interaction in the  $TlInSe_2$ – $Tl_4P_2Se_6$  system. *Scientific bulletin of the Uzhhorod University. Series "Chemistry"*. 2017, 1(37), 55–58 (in Ukr.).
18. Barchii I.E., Tovt V.A., Piasecki M., Fedorchuk A.A., Solomond A.M., Pogodin A.I. Physicochemical Interaction in the  $TlInSe_2$ – $TlInP_2Se_6$  System. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018, 63(4), 537–542.
19. Tovt V.O., Barchii I.E., Piasetsky M., Kityk I.V., Fedorchuk A.O., Solomon A.M., Pohodin A.I. Triangulation of the  $Tl_2Se$ – $In_2Se_3$ –“ $P_2Se_4$ ” quasiternary system. *Scientific bulletin of the Uzhhorod University. Series "Chemistry"*. 2016, 2(36), 14–17 (in Ukr.).
20. Aksehrud L., Grin Yu. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Ver.4). *J. Appl. Crystallogr.* 2014, 47, 803–805.
21. 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.
22. 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.
23. Batsanov S.S. Experimental basics of structural chemistry. *Moscow: Izdatelstvo standartov*, 1986. S. 240 (in Russ.).