

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

¹Товт В.О., асп.; ¹Барчій І.Є., д.х.н., проф.; ²Федорчук А.О., д.х.н., проф.;
³П'ясецькі М., д.ф.-м.н., проф.; ⁴Кітик І.В., д.ф.-м.н., проф.;
¹Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с.; ¹Погодін А.І., к.х.н., с.н.с.; ¹Белей М.М., студ.

СИСТЕМА $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$

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

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

³Ченстоховський університет ім. Яна Длугоша, вул. Армії Крайової 13/15,
 м. Ченстохова, 42200, Польща

⁴Ченстоховський технологічний університет, вул. Армії Крайової 17,
 м. Ченстохова, 42200, Польща

Стратегічним завданням сучасного неорганічного матеріалознавства є задоволення потреб електронної техніки у нових матеріалах. Вирішення даної проблеми реалізується шляхом використання елементів «хімічного дизайну» при синтезі нових речовин – варіація елементного складу, перехід від бінарних до більш складних тернарних та тетрарних сполук (супроводжується зміною типу хімічного зв'язку), одержання нових структур з різною будовою за рахунок утворення твердих розчинів (елементів макро- і мікроструктури) на основі вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у багатокомпонентних системах. Значна увага науковців в галузі неорганічного матеріалознавства в останні роки приділяється складним халькогенідним сполукам, які завдяки комплексу електрофізичних та оптичних властивостей виявились перспективними об'єктами як фундаментальних наукових досліджень, так і прикладних розробок для виготовлення на їх основі робочі елементи для інфрачервоної та лазерної техніки, нелінійної оптики, термоелектричних генераторів [1-5].

Метою даної роботи було дослідження фазових рівноваг у квазіподвійній системі $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$. Побудова діаграми стану дає можливість більш детально вивчити характер фізико-хімічної взаємодії, описати поля кристалізації проміжних фаз і цілеспрямовано, визначити межі взаємної розчинності компонентів взаємодії, з

наукової точки зору підійти до вибору оптимальних складів, технологічних режимів вирощування якісних монокристалічних взірців складних сполук та твердих розчинів на їх основі.

У квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-“P}_2\text{Se}_4\text{”}$ на бічних квазібінарних перерізах $\text{Tl}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$, $\text{Tl}_2\text{Se-“P}_2\text{Se}_4\text{”}$, $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-“P}_2\text{Se}_4\text{”}$ утворюються проміжні тернарні сполуки з конгруентним характером плавлення TlInSe_2 (1023 K) [6], $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ (758 K) [7], $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ (880 K) [8]. Тетрарна сполука $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ утворюється (875 K) на перетині перерізів $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ та $\text{TlInSe}_2\text{-“P}_2\text{Se}_4\text{”}$ [9,10]. Проведення тріангуляції з використанням методу рентгенівського фазового аналізу дало можливість встановити квазібінарні перерізи $\text{TlInSe}_2\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6\text{-Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInSe}_2\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ та $\text{TlInP}_2\text{Se}_6\text{-“P}_2\text{Se}_4\text{”}$, які поділяють вихідну квазіпотрійну систему $\text{Tl}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-“P}_2\text{Se}_4\text{”}$ на шість вторинних підсистем [9, 10].

Експериментальна частина

В якості вихідних компонентів для синтезу сполук In_2Se_3 , $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ використовували попередньо одержаний талій(I) селенід, елементарні Індій, Фосфор та Селен (чистота елементарних компонентів: талій марки ТІ-000 (0.99997), індій Ос.ч. In-7N (0.99999), фосфор Ос.ч.9-3 (0.999998), селен Ос.ч. 17-3 (0.999998). Одержання складних сполук та сплавів системи $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-TlInP}_2\text{Se}_6$ (13 сплавів у всьому концентраційному

інтервалі) проводили в електричній печі прямим однотемпературним методом у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу становила: для $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ – 923 К, для In_2Se_3 – 1223 К. Для приведення сплавів у рівноважний стан при 573 К проводили гомогенізуючий відпал протягом 336 годин. Температурні режими нагрівання та охолодження (250-320 К/год) контролювали програмованим пристроєм РІФ-101. Ідентифікацію складних сполук та сплавів системи здійснювали методами диференціального термічного (ДТА) (ПДА-01, хромель-алюмелева термопара, точність визначення ± 5 К) та рентгенівського аналізів (РСА) (ДРОН 4-13, $\text{CuK}\alpha$, Ni-фільтр). При встановленні фазового складу сплавів використовували комплекс програм UnitCell [11], кристалохімічних розрахунків – програмний комплекс WinCSD [12].

Результати та їх обговорення

Система In_2Se_3 – $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ (рис. 1) є квазібінарним перерізом загальної системи Tl_2Se – In_2Se_3 –“ P_2Se_4 ”, відноситься до V-го типу діаграм стану за Розебомом і

характеризується евтектичним типом взаємодії. Температури конгруентного плавлення вихідних сполук складають: $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ – 875 К, In_2Se_3 – 1169 К. Гілки первинних кристалізацій $htm\text{In}_2\text{Se}_3$, $mtm\text{In}_2\text{Se}_3$ та $htm\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, які утворюють ліквідус системи, перетинаються в евтектичній точці з координатами: 780 К, 65 мол.% $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ (ннваріантний рівноважний процес $L \leftrightarrow ltm\text{In}_2\text{Se}_3 + htm\text{TlInP}_2\text{Se}_6$) та двох точках метатектики: 1016 К, 14 мол.% $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ (ннваріантний рівноважний процес $htm\text{In}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow L + mtm\text{In}_2\text{Se}_3$) та 887 К, 32 мол.% $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ (ннваріантний рівноважний процес $mtm\text{In}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow L + ltm\text{In}_2\text{Se}_3$), де htm , mtm , ltm відповідно високо-, середньо- та низькотемпературні модифікації. В системі на основі поліморфних перетворень сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ проходять два перитектоїдних процеси: $ltm\text{In}_2\text{Se}_3 + htm\text{TlInP}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow mtm\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ (741 К) та $ltm\text{In}_2\text{Se}_3 + mtm\text{TlInP}_2\text{Se}_6 \leftrightarrow ltm\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ (693 К). Область гомогенності при температурі гомогенізуючого відпалу 573 К сполуки In_2Se_3 не перевищує 5 мол.%, сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ становить до 10 мол.%.

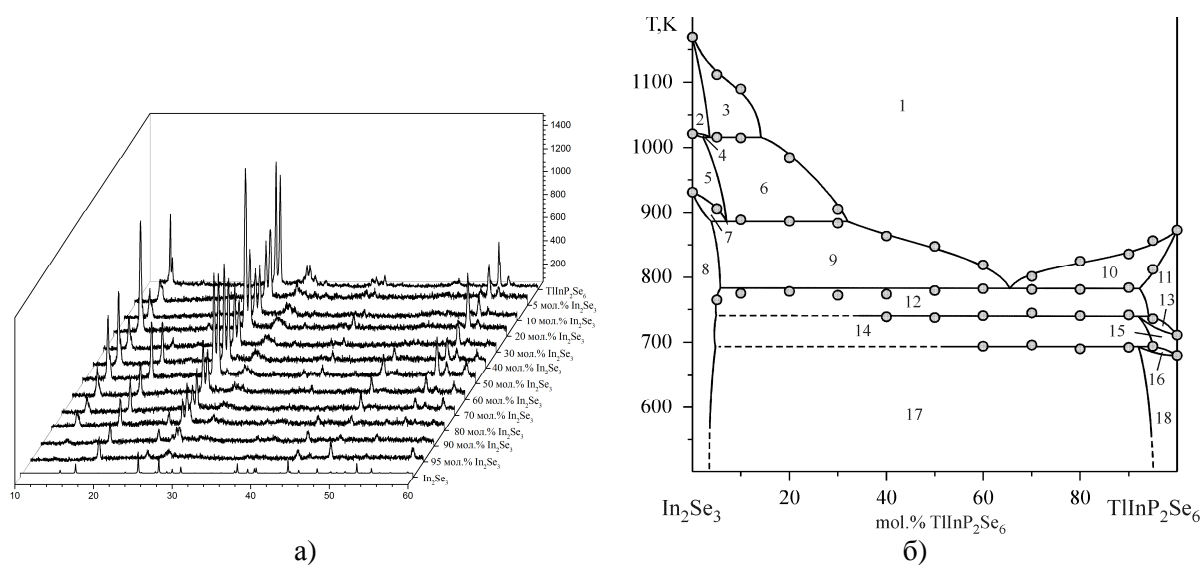


Рис. 1. Результати РФА сплавів (а) та фазова діаграма стану (б) квазібінарного перерізу In_2Se_3 – $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$.

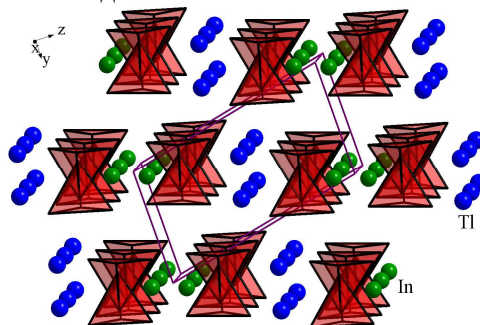
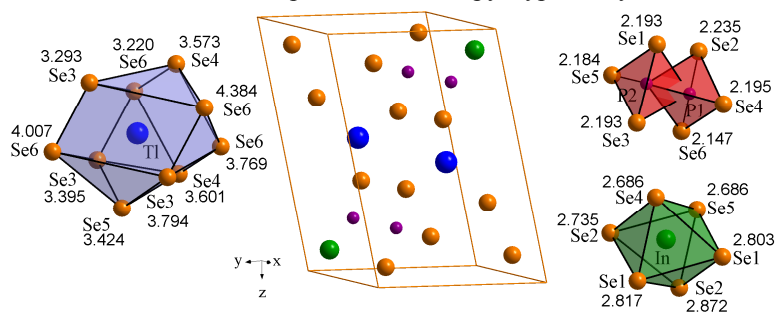
1–L, 2– $htm\text{In}_2\text{Se}_3$, 3– $L+htm\text{In}_2\text{Se}_3$, 4– $htm\text{In}_2\text{Se}_3 + mtm\text{In}_2\text{Se}_3$, 5– $mtm\text{In}_2\text{Se}_3$, 6– $L+mtm\text{In}_2\text{Se}_3$, 7– $mtm\text{In}_2\text{Se}_3 + ltm\text{In}_2\text{Se}_3$, 8– $ltm\text{In}_2\text{Se}_3$, 9– $L+ltm\text{In}_2\text{Se}_3$, 10– $L+htm\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, 11– $htm\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, 12– $ltm\text{In}_2\text{Se}_3 + htm\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, 13– $htm\text{TlInP}_2\text{Se}_6 + mtm\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, 14– $ltm\text{In}_2\text{Se}_3 + mtm\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, 15– $mtm\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, 16– $mtm\text{TlInP}_2\text{Se}_6 + ltm\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, 17– $ltm\text{In}_2\text{Se}_3 + ltm\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, 18– $ltm\text{TlInP}_2\text{Se}_6$

Таблиця 1. Кристалохімічні параметри сполук In_2Se_3 та $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$

Сполуки	Сингонія	Пр. гр.	Параметри кристалічної ґратки
In_2Se_3 [13]	гексагональна	$P6_1$	$a=7.129(1)$, $c=19.381(2)$ Å
$\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ [2]	триклінна	$P-1$	$a=6.4310(14)$, $b=7.5002(16)$, $c=12.124(3)$ Å $\alpha=100.553(5)$, $\beta=93.735(5)$, $\gamma=113.451(4)$
$\text{TlInP}_2\text{Se}_6$	триклінна	$P-1$	$a=6.4488(7)$, $b=7.5420(9)$, $c=12.166(2)$ Å, $\alpha=100.72(0)$, $\beta=93.63(0)$, $\gamma=113.32(0)$

Результати кристалохімічного аналізу структури сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ (табл. 1) вказують на те, що у її будові можна виділити шари із аніонних груп $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ (у вигляді двох зрощених тетраедрів), між якими розташовуються атоми катіонів (атоми Tl зміщені в октаедричні порожнини, атоми In – в тетраедричну порожнину знаходячись на межі тетраедричних і октаедричних порожнин) (рис. 2). Атоми In знаходяться на

одній площині з центром аніонної групи $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$, атоми Tl – по обидві сторони від цієї площини. Атоми катіонів відсутні у міжшаровому просторі з аніонних груп. Укладання, координаційне оточення та міжатомні віддалі до атомів селену для атомів металічних компонентів та фосфору у структурі сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ приведено на рис. 3.

**Рис. 2.** Укладання поліедрів $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ в структурі сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$.**Рис. 3.** Укладання, координаційне оточення та міжатомні віддалі до атомів селену для атомів металічних компонентів та фосфору у структурі сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$.

Вивчення механізму утворення твердого розчину на основі $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ з позицій кристалохімічних формульних складів [14] показало, що в аніонній підґратці утворюються дефекти (табл. 2) внаслідок кратного заміщення атомів фосфору, які входять до аніонної групи, та талію (катіонна підґратка) на атоми індію ($3\text{In} \rightarrow \text{Tl}+2\text{P}$). Відповідно твердий розчин складу $(\text{TlInP}_2\text{Se}_6)_{0.95}(\text{In}_2\text{Se}_3)_{0.05}$ у катіонній підґратці формується за механізмом заміщення, у аніонній – віднімання.

Кристалічну структуру сполуки In_2Se_3 (табл. 1) можна представити як укладання поліедрів з атомів селену навколо атомів індію (рис. 4) [15], де найближче координаційне оточення для атомів In1 – тригональні біпіраміди, для In2 – тетраедри (рис. 5). Як видно з рис. 4, структура сполуки In_2Se_3 містить порожнини, що може свідчити про можливість включення додаткових атомів за рахунок ізоелектронного заміщення $3\text{Tl} \leftrightarrow \text{In}$.

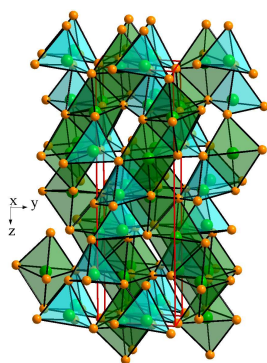


Рис. 4. Укладання поліедрів з атомів селену навколо атомів індію у структурі сполуки In_2Se_3 .

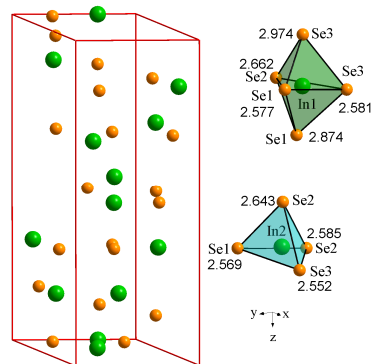


Рис. 5. Укладання, координаційне оточення та міжатомні віддалі до атомів селену для атомів індію у структурі сполуки In_2Se_3 .

Таблиця 2. Розрахунок кристалохімічних формульних складів твердого розчину $0,95\text{TlInP}_2\text{Se}_6+0,05\text{In}_2\text{Se}_3$

Атом	Катіонна підгр.		Аніонна підгр. $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$		Кристалохімічний склад
	Tl	In	P	Se	
Стехіометрія	1000	1000	2000	6000	$\text{Tl}_{1000}\text{In}_{1000}\text{P}_{2000}\text{Se}_{6000}$ $\text{Tl}_{1000}\text{In}_{1000}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{1000}$
Всього	2000		8000		
Сумарний заряд	+4000		-4000		
$(\text{TlInP}_2\text{Se}_6)_{0,95}(\text{In}_2\text{Se}_3)_{0,05}$	950	1050	1900	5850	$\text{Tl}_{950}\text{In}_{1050}\text{P}_{1900}\text{Se}_{5850}$ $\text{Tl}_{950}\text{In}_{1050}[\text{P}_2\text{Se}_6]_{900}[\text{Se}]_{150}[90]$
Всього	2000		7750		
Сумарний заряд	+4100		-4100		

Таблиця 3. Розрахунок кристалохімічних формульних складів твердого розчину $0,95\text{In}_2\text{Se}_3+0,05\text{TlInP}_2\text{Se}_6$.

Атом	Катіонна підгр.			Аніонна підгр.	Кристалохімічний склад
	In	Tl	P		
Стехіометрія	2000			3000	$\text{In}_{2000}\text{Se}_{3000}$
Всього	2000			3000	
Сумарний заряд	+6000			-6000	
$(\text{In}_2\text{Se}_3)_{0,95}(\text{TlInP}_2\text{Se}_6)_{0,05}$	1950	50	100	3150	$\text{Tl}_{50}\text{In}_{1950}\text{P}_{100}\text{Se}_{3150}$
Всього*	2100			3150	
Сумарний заряд	+6300			-6300	

Під час розчинення у матричній структурі сполуки In_2Se_3 тетравної сполуки $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ в катіонній підґратці відбувається ізовалентне заміщення атомів 3In на $\text{Tl}+2\text{P}$ (табл. 3). Сумарне співвідношення атомів металів та фосфору у катіонній підґратці та атомів Se аніонної підґратки однакове як для стехіометричного складу In_2Se_3 , так і складу твердого розчину $(\text{In}_2\text{Se}_3)_{0,95}(\text{TlInP}_2\text{Se}_6)_{0,05}$. Це вказує на утворення твердих розчинів за механізмом заміщення, що добре узгоджується з аналізом структури.

Висновки

Вперше вивчено характер фізико-хімічної взаємодії у квазібінарній системі

$\text{In}_2\text{Se}_3\text{--TlInP}_2\text{Se}_6$. Вихідні складні селеніди $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ та In_2Se_3 плавляться конгруентно при 875 K і 1169 K, відповідно. Досліджувана система характеризується евтектичним типом взаємодії процес $\text{L} \leftrightarrow \text{ltmIn}_2\text{Se}_3 + \text{htmTlInP}_2\text{Se}_6$ (780 K, 65 мол.% $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$) з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних складних селенідів. На основі поліморфізму сполуки In_2Se_3 вище за температури гомогенізуючого відпалу 573 K протікають два метатектичних нонваріантних процеси: $\text{htmIn}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow \text{L} + \text{mtmIn}_2\text{Se}_3$ (1016 K, 14 мол.% $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$), $\text{mtmIn}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow \text{L} + \text{ltmIn}_2\text{Se}_3$ (887 K, 32 мол.% $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$). На основі поліморфних перетворень сполуки InP_2Se_6 відбуваються два перитектоїдних процеси:

$ltmIn_2Se_3 + htmTlInP_2Se_6 \leftrightarrow mtmTlInP_2Se_6$ (741 K) та $ltmIn_2Se_3 + mtmTlInP_2Se_6 \leftrightarrow ltmTlInP_2Se_6$ (693 K). Розглянуто відмінності у кристалічній будові сполук In_2Se_3 , $TlInP_2Se_6$ і, відповідно, різних механізмів формування твердих розчинів на їх основі.

Список використаних джерел

1. 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.
2. 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.
3. 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.
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. Козьма А.А., Сабов М.Ю., Переш Е.Ю., Барчий І.С., Цигика В.В. Термоелектрические свойства эвтектического сплава системы $SnSe_2-Bi_2Se_3$. *Неорг. матеріали.* 2015, 51(2), 131-136.
6. Mucha I. Phase diagram for the quasi-binary thallium(I) selenide-indium(III) selenide system. *Thermochim. Acta.* 2012, 550, 1-4.

7. 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, ЛНУ ім.І.Франка. Львів, 1994.

8. 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.
9. Товт В.О., Барчий І.С., П'ясецькі М., Кітик І.В., Федорчук А.О., Соломон А.М., Погодін А.І. Триангуляція квазіпотрійної системи $Tl_2Se-In_2Se_3-P_2Se_4$. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія».* 2016, 2(36), 14-17.
10. 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.
11. Holland T., Redfern S. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine.* 1997, 61, 65-77.
12. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014, 47, 803-805.
13. 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.
14. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1982. С.528.
15. Федорчук А.О., Федина М.Ф., Кітик І.В. Найближче координаційне оточення атомів у структурах неорганічних сполук. Чернівці: Родовід, 2013. С.198.

Стаття надійшла до редакції: 30.10.2017.

$In_2Se_3-TlInP_2Se_6$ SYSTEM

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

Physical-chemical interaction in the $In_2Se_3-TlInP_2Se_6$ quasibinary system was studied by the methods differential thermal, X-ray analysis, phase diagrams of system was constructed. The investigated system is characterized by the eutectic type of interaction $L \leftrightarrow ltmIn_2Se_3 + htmTlInP_2Se_6$ (eutectic point coordinates are 780 K, 65 mol.% $TlInP_2Se_6$). On the basis of the polymorphism of the In_2Se_3 compound above the homogeneous temperature of annealing of 573 K two metatectic invariant processes take place: $htmIn_2Se_3 \leftrightarrow L + mtmIn_2Se_3$ (1016 K) and $mtmIn_2Se_3 \leftrightarrow L + ltmIn_2Se_3$ (887 K). On the basis of polymorphic transformations of the $TlInP_2Se_6$ compound, two peritectoid processes were occurring: $ltmIn_2Se_3 + htmTlInP_2Se_6 \leftrightarrow mtmTlInP_2Se_6$ (741 K) and $ltmIn_2Se_3 + mtmTlInP_2Se_6 \leftrightarrow ltmTlInP_2Se_6$ (693 K). In the system formed limited solid solutions based on initial complex compounds due to significant differences in the crystal structure of the In_2Se_3 and $TlInP_2Se_6$ compounds. Respectively, we see different mechanisms of formation of limited solid solutions: on the basis of the compound $TlInP_2Se_6$ by the mechanism of substitution in the cationic sublattice and subtraction in the anionic sublattice, on the basis of the compound In_2Se_3 by the mechanism of substitution.