

УДК 548.736.5 + 546.56.48.28.81.24

В. Р. Козер – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
І. Д. Олексюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Система $\text{In}_2\text{S}_3\text{--CdS}$

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Використовуючи методи диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів, досліджено фазові рівноваги системи $\text{In}_2\text{S}_3\text{--CdS}$. Підтвержено існування сполуки CdIn_2S_4 , яка утворює НРТП із In_2S_3 . Встановлено існування нової тернарної сполуки $\text{Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8$ в інтервалі температур 1205–1390 К, яка має дві поліморфні модифікації.

Ключові слова: фазова діаграма, диференційний термічний аналіз, тернарна сполука, рентгенофазовий аналіз.

Козер В. Р., Олексюк І. Д., Парасюк О. В. Система $\text{In}_2\text{S}_3\text{--CdS}$. Используя методы дифференциально-термического та рентгенофазового анализів, исследовано фазовые равновесия системы $\text{In}_2\text{S}_3\text{--CdS}$. Подтверждено существование соединения CdIn_2S_4 , которое образует НРТП с In_2S_3 . Установлено существование нового тернарного соединения $\text{Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8$ в интервале температур 1205–1390 К, имеющего две полиморфные модификации.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, дифференциальный термический анализ, тернарное соединение, рентгенофазовый анализ.

Kozer V. R., Oleksyuk I. D., Parasyuk O. V. The $\text{In}_2\text{S}_3\text{--CdS}$ System. Using differential thermal and X-ray phase analysis methods, phase equilibria at the $\text{In}_2\text{S}_3\text{--CdS}$ system were investigated. The existence of a CdIn_2S_4 compound was confirmed that forms continuous solid solution series with In_2S_3 . The existence of a new ternary compound $\text{Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8$ was established. It exists in a temperature range of 1205–1390 K and has two polymorphous modifications.

Key words: phase diagram, differential thermal analysis, ternary compound, X-ray phase analysis.

Постановка наукової проблеми та її значення. Система $\text{In}_2\text{S}_3\text{--CdS}$ досліджувалася в роботі [1] і характеризується необмеженою взаємною розчинністю в твердому стані між In_2S_3 та CdIn_2S_4 (рис. 1). Виявлено існування трьох тернарних сполук: CdIn_2S_4 , $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$, $\text{Cd}_8\text{In}_2\text{S}_{11}$, з яких CdIn_2S_4 (СТ MgAl_2O_4) утворюється конгруентно при 1398 К, а $\text{Cd}_8\text{In}_2\text{S}_{11}$ та $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$ утворюються інконгруентно та розкладаються вище 1223 К та 1283 К відповідно. В інтервалі 50–100 % мол. CdS у рідкому стані відбувається розшарування рідини.

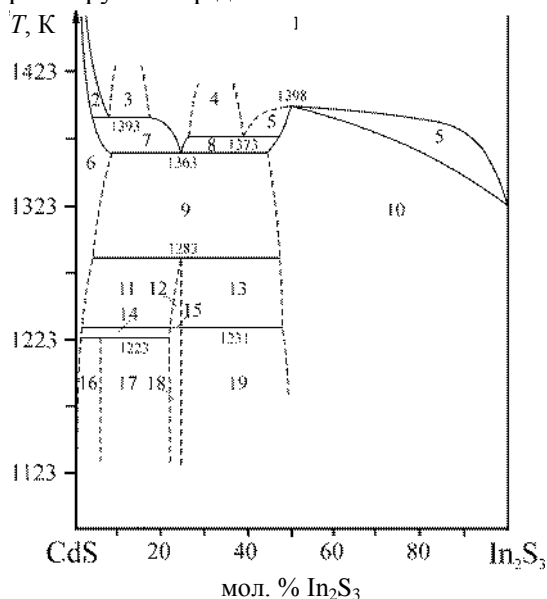


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{CdS--In}_2\text{S}_3$: 1 – L; 2 – $L_1 + \text{CdS}$; 3 – $L_1 + L_2$; 4 – $L_3 + L_4$; 5 – $L_4 + \text{CdIn}_2\text{S}_4$; 6 – CdS ; 7 – $L_2 + \text{CdS}$; 8 – $L_2 + \text{CdIn}_2\text{S}_4$; 9 – $\text{CdS} + \text{CdIn}_2\text{S}_4$; 10 – CdIn_2S_4 ; 11 – $\text{CdS} + \beta\text{-Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$; 12 – $\beta\text{-Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$; 13 – $\beta\text{-Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5 + \text{CdIn}_2\text{S}_4$; 14 – $\text{CdS} + \alpha\text{-Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$; 15 – $\alpha\text{-Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5 + \beta\text{-Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$; 16 – $\text{CdS} + \text{Cd}_8\text{In}_2\text{S}_{11}$; 17 – $\text{Cd}_8\text{In}_2\text{S}_{11} + \alpha\text{-Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$; 18 – $\alpha\text{-Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$; 19 – $\alpha\text{-Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5 + \text{CdIn}_2\text{S}_4$

© Козер В. Р., Олексюк І. Д., Парасюк О. В., 2008

In_2S_3 має три поліморфні модифікації: $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ (до 693 К, ПГ $I4_1/amd$, $a = 0,7623$ нм, $c = 3,2360$ нм), $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (693–1027 К, ПГ $Fd\bar{3}m$, $a = 1,0774$ нм), $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ (1027–1363 К, ПГ $P\bar{3}m1$, $a = 0,3806$ нм, $c = 0,9044$ нм) [2]. CdS (ПГ $P6_3mc$, $a = 0,41348$ нм) [3]. In_2S_3 та CdS мають конгруентний тип плавлення. CdIn_2S_4 має конгруентний тип плавлення [1] та структуру типу шпінель (СТ MgAl_2O_4) – ПГ $Fd\bar{3}m$ ($a = 1,0843$ нм) [4].

Матеріали і методи. Фазові рівноваги в системі $\text{In}_2\text{S}_3\text{--CdS}$ досліджували на 21 зразках. Компонування шихти проводили із високочистих металів та халькогену (Cu: 99,999 ваг. %; Cd: 99,9999 ваг. %; In: 99,99 ваг. %; S: 99,97 ваг. %). Синтез проводили однотемпературним методом у вакуумованих кварцових контейнерах в печі шахтного типу. Максимальна температура нагрівання становила 1473 К, при якій піч витримували 5 год. Відпалювання здійснювали при 870 К упродовж 250 год із наступним гартуванням у холодній воді. Рентгенодифракційні спектри відбиттів одержували на рентгеновському дифрактометрі ДРОН 4-13 із використанням CuK_α -випромінювання ($10 \leq 2\theta \leq 90$). Розрахунок дифрактограм здійснювали із застосуванням комплексу програм CSD [5]. Термічний аналіз проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey, контроль температури здійснювали плати-на-платинородієвою термопарою (Pt/PtRh).

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. У системі підтверджено існування сполуки CdIn_2S_4 та її конгруентний тип плавлення. CdIn_2S_4 кристалізується в структурі типу шпінель ПГ $Fd\bar{3}m$ ($a = 1,08542(1)$ нм). Встановлено існування нової ендотермічної тернарної сполуки приблизного складу $\text{Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8$, яка утворюється перитектично та має поліморфне перетворення при 1265 К. Температурний інтервал існування $\text{Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8$ складає 1205–1390 К. Сполуки типу $\text{B}^{\text{II}}_5\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_8$ не є винятком для систем $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}^{\text{VI}}_3\text{--B}^{\text{II}}\text{X}^{\text{VI}}$. У літературі відома ендотермічна сполука $\text{Cd}_5\text{Ga}_2\text{S}_8$ (інтервал існування 1093–1238 К) [6], в системах $\text{HgSe--Ga}_2\text{Se}_3$ та $\text{HgSe--In}_2\text{Se}_3$ при температурах нижче 639 К відбувається впорядкування твердих розчинів складу $\text{Hg}_5\text{C}^{\text{III}}_2\text{Se}_8$ [7]. Відомості про кристалічну структуру цих тетрарних сполук невідомі.

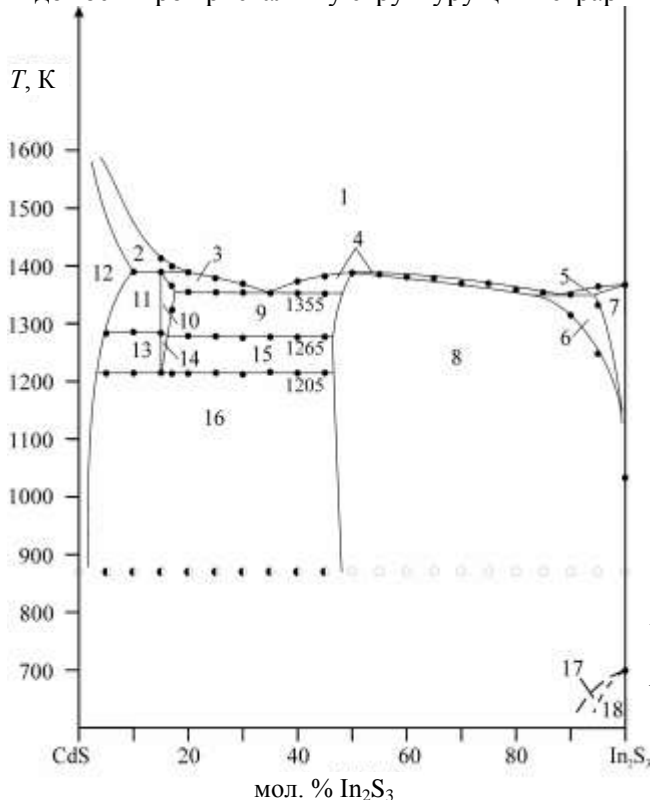


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{CdS--In}_2\text{S}_3$: 1 – L; 2 – L + CdS; 3 – L + $\beta\text{-Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8$; 4 – L + CdIn_2S_4 ; 5 – L + $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$; 6 – $\text{HPTP}(\text{CdIn}_2\text{S}_4 + \beta\text{-In}_2\text{S}_3) + \gamma\text{-In}_2\text{S}_3$; 7 – $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$; 8 – $\text{HPTP}(\text{CdIn}_2\text{S}_4 + \beta\text{-In}_2\text{S}_3)$; 9 – $\beta\text{-Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8 + \text{CdIn}_2\text{S}_4$; 10 – $\beta\text{-Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8$; 11 – $\beta\text{-Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8 + \text{CdS}$; 12 – CdS; 13 – $\alpha\text{-Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8 + \text{CdS}$; 14 – $\alpha\text{-Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8$; 15 – $\alpha\text{-Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8 + \text{CdIn}_2\text{S}_4$; 16 – CdS + CdIn_2S_4 ; 17 – $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3 + \text{HPTP}(\text{CdIn}_2\text{S}_4 + \beta\text{-In}_2\text{S}_3)$; 18 – $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$

Існування сполук складу $\text{Cd}_8\text{In}_2\text{S}_{11}$ та $\text{Cd}_2\text{In}_2\text{S}_5$, про які згадувалося в роботі [1], у даній системі нами не підтверджено. Частина перерізу $\text{CdS--CdIn}_2\text{S}_4$ побудовано, виходячи з результатів РФА зразків, відпалених при 870 К, та ДТА (рис. 3). Поява горизонталі при 1265 К є наслідком поліморфного перетворення $\text{Cd}_5\text{In}_2\text{S}_8$.

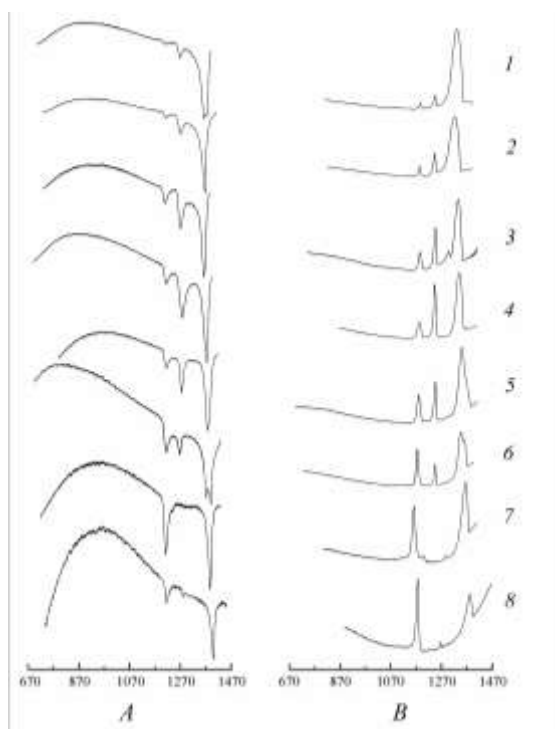


Рис. 3. Результати диференційнотермічного аналізу (склади подано в мол. % CdS): 1 – 55; 2 – 60; 3 – 65; 4 – 70; 5 – 75; 6 – 80; 7 – 83; 8 – 90

Фазові рівноваги на перерізі $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ при 870 К містили такі фазові поля: твердий розчин на основі CdS (ПГ $R\bar{6}_3mc$), твердий розчин із кубічною структурою на основі In_2S_3 та CdIn_2S_4 та двофазну область їх сумісного існування в інтервалі 52–100 мол. % CdS. В інтервалі 0–52 мол. % CdS сплави є однофазними і кристалізуються в кубічній структурі (ПГ $Fd\bar{3}m$) (рис. 4).

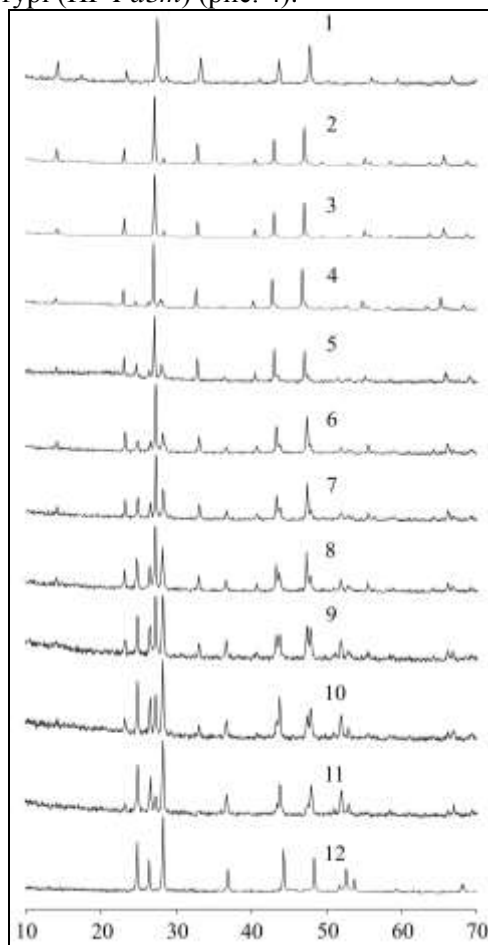


Рис. 4. Дифрактограми сплавів системи $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CdS}$, відпалених при 870 К (склади подано в мол. % CdS): 1 – 0; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 60; 5 – 65; 6 – 70; 7 – 75; 8 – 80; 9 – 85; 10 – 90; 11 – 95; 12 – 100

Зміна параметрів елементарної комірки даного інтервалу є лінійною (рис. 5), зі збільшенням вмісту CdIn_2S_4 спостерігається лінійне збільшення періоду a та об'єму комірки кубічної структури.

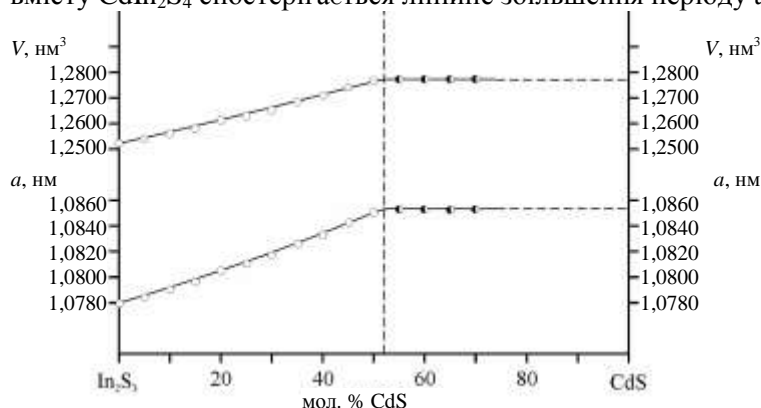


Рис. 5. Зміна параметрів елементарних комірок перерізу $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ при 870 K

Для CdIn_2S_4 запропоновано таке розташування атомів у кубічній ґратці: ПСТ $8a$ заповнена Cd, ПСТ $16d$ – In, ПСТ $32e$ – S (рис. 6). Заселеність кристалографічних позицій в обрахованій моделі була повною.

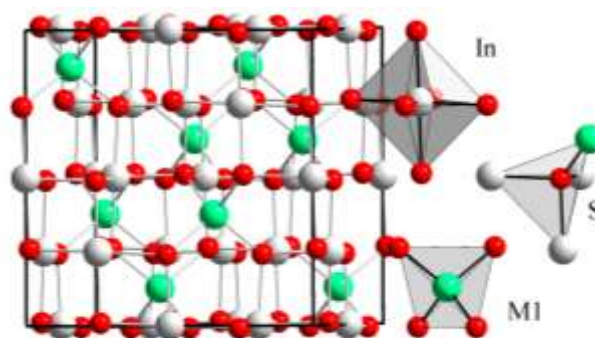


Рис. 6. Розташування атомів у кубічній ґратці CdIn_2S_4

Сульфур міститься в тетраедричному оточенні, Cd координаційна сфера – тетраедр, In – октаедр. Координати атомів та параметри теплового коливання атомів для CdIn_2S_4 подано в табл. 1.

Таблиця 1

Координати атомів та параметри теплового коливання атомів для CdIn_2S_4 та $\text{Cd}_{0,2}\text{In}_{1,6}\text{S}_{2,6}$

Атом	КГП	x	y	z	Заповнення КГП	$B_{\text{iso}} \times 10^2$ нм ²	ПЕК, нм	R_i	R_p
CdIn_2S_4									
Cd	$8a$	1/8	1/8	1/8	1	0,63(7)	$a = 1,08547(3)$ $V = 1,27895(6)$	4,08	8,44
In	$16d$	1/2	1/2	1/2	1	0,65(6)			
S	$32e$	0,2578(4)	x	x	1	0,77(9)			
Cd	$-4S$	0,2526(4) нм		S	$-Cd$	0,2526(4) нм			
In	$-6S$	0,2616(4) нм		S	$-3In$	0,2616(4) нм			
$\text{Cd}_{0,2}\text{In}_{1,6}\text{S}_{2,6}$ (80 мол. % In_2S_3 – 20 мол. % CdS)									
M1	$8a$	1/8	1/8	1/8	0,4Cd+0,4In	1,04(8)	$a = 1,08063(3)$ $V = 1,26193(4)$	6,33	11,87
In	$16d$	1/2	1/2	1/2	0,8	1,07(8)			
S	$32e$	0,2600(4)	x	x	0,85	1,02(2)			
M1	$-4S$	0,2526(5) нм		S	$-M1$	0,2526(5) нм			
In	$-6S$	0,2598(5) нм		S	$-3In$	0,2598(5) нм			

Для розрахунку твердого розчину $\text{Cd}_x\text{In}_{(2-2x)}\text{S}_{(3-2x)}$, $x = 0-0,5$ використовували моделі на основі In_2S_3 та CdIn_2S_4 . Модель для розрахунку твердого розчину $\text{Cd}_{0,2}\text{In}_{1,6}\text{S}_{2,6}$ (80 % мол. In_2S_3 – 20 % мол. CdS) подано у табл. 2.

Модель розрахунку твердого розчину $Cd_{0,4}In_{2,4}S_4$

In_2S_3			$Cd_{0,2}In_{1,6}S_{2,6}$			$CdIn_2S_4$				
In	8a 1/8 1/8 1/8	T 0,66	→	In Cd	8a 1/8 1/8 1/8	T 0,4 0,4	←	Cd	8a 1/8 1/8 1/8	T 1
In	16d 1/2 1/2 1/2	0,66	→	In	16d 1/2 1/2 1/2	0,8	←	In	16d 1/2 1/2 1/2	1
S	32e 1/4 1/4 1/4	0,75	→	S	32e 1/4 1/4 1/4	0,8	←	S	32e 1/4 1/4 1/4	1

Експериментальну розраховану та різницеву дифрактограму $Cd_{0,2}In_{1,6}S_{2,6}$ (80 мол. % In_2S_3 – 20 мол. % CdS) подано на рис. 7. Координати атомів та параметри теплового коливання атомів для $Cd_{0,2}In_{1,6}S_{2,6}$ подано в табл. 1.

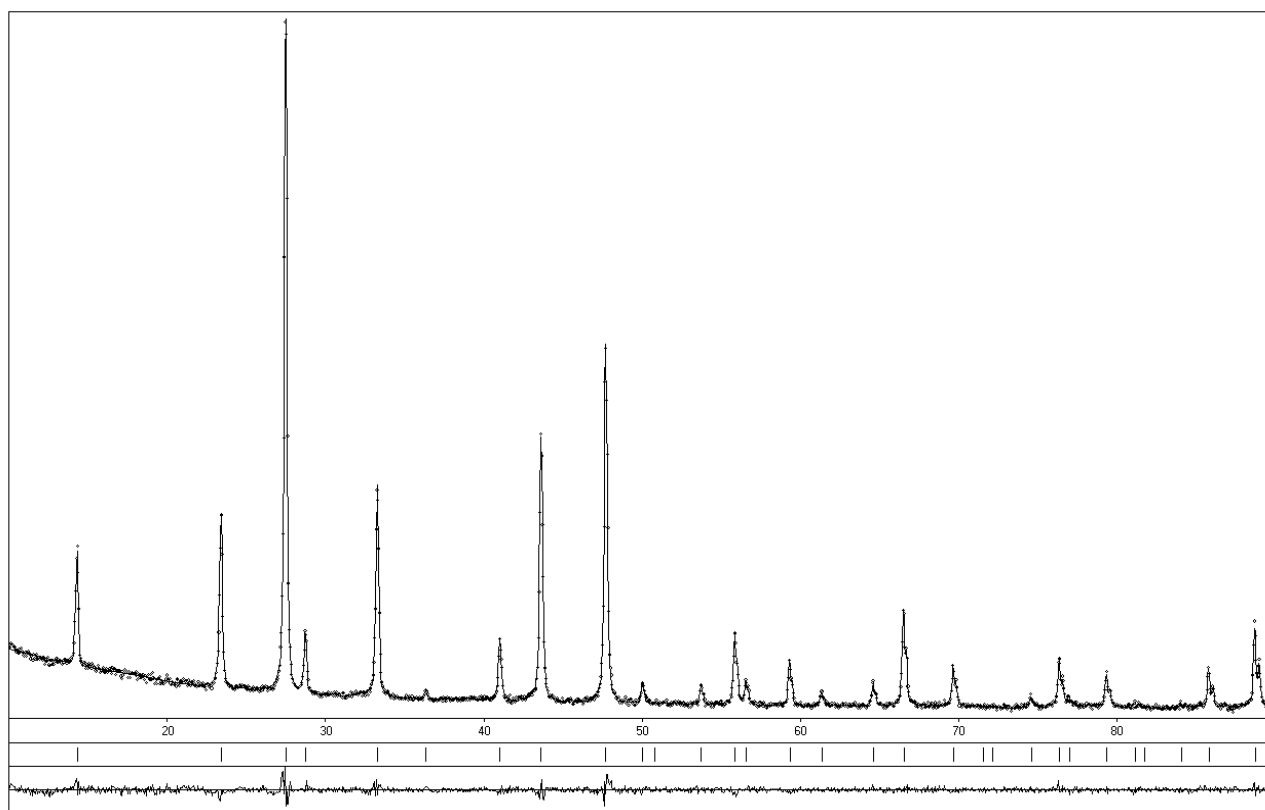


Рис. 7. Експериментальна, розрахована та різницєва дифрактограма $Cd_{0,2}In_{1,6}S_{2,6}$ при 870 K

Здатність утворення НРТР між $B^{II}In_2S_4$ та $\beta-In_2S_3$ характерна для більшості перерізів $B^{II}S-In_2S_3$ ($B - Cd, Hg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn$). Усі сполуки складу $B^{II}In_2S_4$, як і In_2S_3 , кристалізуються в структурному типі шпінелі. Здатність $\beta-In_2S_3$ утворювати НРТР характерно також і для іншого типу перерізу – $A^I_2S-In_2S_3$, ($A^I - Ag, Cu$). У цих системах НРТР реалізується між $A^IIn_5S_8$ та $\beta-In_2S_3$. В даному випадку $A^IIn_5S_8$ можна подати у вигляді BIn_2S_4 , де $B - (0,5A^I+0,5In)$, що є дещо спільним з типом сполук $B^{II}In_2S_4$.

Висновки. Методами ФХА побудовано діаграму стану системи In_2S_3-CdS . Підтвержено існування необмеженої розчинності між In_2S_3 та $CdIn_2S_4$ та їх конгруентний тип плавлення. Встановлено існування тернарної сполуки $Cd_5In_2S_8$ зі сторони CdS . Сполука $Cd_5In_2S_8$ існує в обмеженому температурному інтервалі та має поліморфне перетворення при 1265 K.

Література

1. Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений A^IVB^VI . – К.: Наук. думка, 1982. – 168 с.
2. Diehl R., Nitsche R. Vapour and flux growth of γ - In_2S_3 , a new modification of indium sesquisulphide // J. Cryst. Growth. – 1973. – Vol. 20. – P. 38–46.
3. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Полецкая и др. – М.: Наука, 1975. – 219 с.
4. Haeuseler H. X-ray investigations in the system $CdIn_2S_4$ – $CdIn_2Se_4$ // J. Solid State Chem. – 1979. – Vol. 29. – P. 121–123.
5. Akselrud L. G., Zavalij P. Yu., Grin' Yu. N., Pecharsky V. K., Baumgartner B., Wolfel E. CSD-Universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Materials Science Forum. – 1993. – Vol. 133. – P. 335.
6. Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V., Halka V. O. et al. Phase equilibria in the quasi-ternary system Ag_2S – CdS – Ga_2S_3 // J. Alloys Compds. – 2001. – Vol. 325. – P. 167–179.
7. Метлинский Н. Н., Тырziu В. Г., Маркус М. М., Дерид О. П. Диаграмма состояния системы $HgSe$ – Ga_2Se_3 // В сб.: Монокристаллы и техника. – Харьков, 1973. – № 1(8). – С. 52–56.

Статтю подано до редколегії
30.09.2008 р.

УДК 546.47'865:546.5

П. М. Милян – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторії НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету;

О. О. Семрад – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету;

В. І. Сідей – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету;

А. М. Соломон – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Інституту електронної фізики НАНУ

Фазові рівноваги в системі ZnO – Sb_2O_5

Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії та лабораторії НДІ фізики і хімії твердого тіла УжНУ

Методом твердофазної реакції одержано сплави системи ZnO – Sb_2O_5 . За результатами рентгенофазового та хімічного аналізів проведено їх ідентифікацію. Доведено існування двох тернарних сполук $ZnSb_2O_6$ та $Zn_7Sb_2O_{12}$. Вивчено деякі фізико-хімічні властивості та побудовано структурні моделі для цих сполук.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, тернарна сполука, властивості.

Милян П. М., Семрад Е. Е., Сідей В. І., Соломон А. М. Фазовые равновесия в системе ZnO – Sb_2O_5 .

Методом твердофазной реакции получены сплавы системы ZnO – Sb_2O_5 . По результатам рентгенофазового и химического анализов проведена их идентификация. Доказано существование двух тернарных соединений $ZnSb_2O_6$ и $Zn_7Sb_2O_{12}$. Изучены некоторые физико-химические свойства и построены структурные модели для этих соединений.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, тернарное соединение, свойства.

Milyan P. M., Semrad E. E., Sidey V. I., Solomon A. M. Phase Equilibria in the ZnO – Sb_2O_5 System. The

series of samples of the ZnO – Sb_2O_5 quasibinary system have been synthesized by solid-state reactions and characterized by using X-ray powder diffraction techniques (XRD) and chemical analysis. Two intermediate ternary