

УДК 546.683; 546.22; 546.23; 546.492

**І. Д. Олексюк** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**М. Ю. Мозолюк** – аспірант Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Л. В. Піскач** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**О. В. Парасюк** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

### Фазові рівноваги в системах $Tl_2S(Se)-HgS(Se)-SnS(Se)_2$ при 520K

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

Вивчено взаємодію між компонентами в системах  $Tl_2X-HgX-SnX_2$  ( $X - S, Se$ ) при 520 K за результатами рентгенівської порошкової дифрактометрії. У системах встановлено утворення тетраарних сполук  $Tl_2HgSnS_4$  та  $Tl_2HgSnSe_4$ , які кристалізуються в ПГ =  $I\bar{4}2m$  з параметрами елементарної комірки  $a = 0,78586(3)$ ,  $c = 0,67005(3)$  нм і  $a = 0,79947(4)$ ,  $c = 0,67617(4)$  нм відповідно.

**Ключові слова:** халькогеніди талію, кристалічна структура, рентгенівська порошкова дифрактометрія.

**Олексюк І. Д., Мозолюк М. Ю., Піскач Л. В., Парасюк О. В. Фазові рівноваги в системах  $Tl_2S(Se)-HgS(Se)-SnS(Se)_2$  при 520K.** Изучено взаимодействие между компонентами в системах  $Tl_2X-HgX-SnX_2$  ( $X - S, Se$ ) при 520 K по результатах рентгеновской порошковой дифрактометрии. В системах установлено образование тетраарных соединений  $Tl_2HgSnS_4$  та  $Tl_2HgSnSe_4$ , которые кристаллизуются в ПГ =  $I\bar{4}2m$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 0,78586(3)$ ,  $c = 0,67005(3)$  нм и  $a = 0,79947(4)$ ,  $c = 0,67617(4)$  нм соответственно.

**Ключевые слова:** халькогениды таллия, кристаллическая структура, рентгеновская порошковая дифрактометрия.

**Oleksyuk I. D., Mozolyuk M. Y., Piskach L. V., Parasyuk O. V. Interaction of the Components in  $Tl_2S(Se)-HgS(Se)-SnS(Se)_2$  Systems at 520 K.** Interaction of the components in  $Tl_2S(Se)-HgS(Se)-SnS(Se)_2$  systems at 520 K has been determined using X-ray powder diffraction. The formation of the  $Tl_2HgSnS_4$  and  $Tl_2HgSnSe_4$  ( $SG I\bar{4}2m$ ;  $a = 0,78586(3)$ ,  $c = 0,67005(3)$  nm and  $a = 0,79947(4)$ ,  $c = 0,67617(4)$  nm) compounds in the respective systems have been established.

**Key words:** thallium chalcogenides, crystal structure, X-ray powder diffraction.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Одержання матеріалів із заданими характеристиками – найбільш актуальна проблема сучасної хімії, зокрема це стосується класу халькогенідних напівпровідникових матеріалів. Одним із методів її вирішення є вивчення багатокомпонентних сполук, оскільки їх властивості можна цілеспрямовано змінювати за рахунок зміни компонентів, співвідношення між ними, а також умов отримання певного матеріалу. Цікавим у цьому аспекті є дослідження фізико-хімічної взаємодії у системах  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II} - Zn, Cd, Hg$ ;  $D^{IV} - Si, Ge, Sn$ ;  $X - S, Se, Te$ ) для пошуку нових тетраарних фаз, аналогічних до Cu- і Ag-вмісних.

**Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** Згідно з літературними даними [1], у системі  $Tl_2S-HgS$  утворюються дві тернарні сполуки.  $HgTl_4S_3$  плавиться інконгруентно при 553 K і є стабільною в температурному інтервалі 553–518 K.  $Hg_3Tl_2S_4$  утворюється за перитектичною реакцією при 648 K і володіє поліморфним перетворенням при 493 K. Селенідна система  $Tl_2Se-HgSe$  вивчалася в роботі [2], де встановлено утворення тернарної сполуки  $Hg_3Tl_2Se_4$ , яка плавиться інконгруентно при 691 K і володіє поліморфним перетворенням при 568 K. У системі  $HgS-SnS_2$  тернарних фаз не виявлено [3]. У роботах з дослідження системи  $HgSe-SnSe_2$  [4–6] вказано про існування тернарної сполуки  $Hg_2SnSe_4$ , яка утворюється за перитектичною реакцією (853K) і володіє поліморфним перетворенням при 830 K.  $Hg_2SnSe_4$  кристалізується в структурі тіогалату (дефектного халькопїриту) з параметрами елементарної комірки  $a = 0,57770(2)$  нм,  $c = 1,15570(7)$  нм [7] ( $a = 0,5779$  нм,  $c = 1,1558$  нм [6];

$a = 0,578$  нм,  $c = 1,155$  нм [4]). Під час вивчення системи  $Tl_2S-SnS_2$  встановлено утворення трьох сполук: з конгруентним характером плавлення –  $Tl_4SnS_4$  (738 К) та  $Tl_2SnS_3$  (698 К), а також  $Tl_2Sn_2S_5$ , що плавиться інконгруентно при 733 К [8]. Всі три сполуки кристалізуються в моноклінній сингонії:  $Tl_4SnS_4$  (ПГ  $P2/m$ ,  $a = 0,8357$ ;  $b = 0,8246$ ;  $c = 1,5334$  нм) [9],  $Tl_2SnS_3$  (ПГ  $P2/m$ ,  $a = 0,7419$ ;  $b = 0,3842$ ;  $c = 2,3268$  нм) [9],  $Tl_2Sn_2S_5$  (ПГ  $C2/c$ ,  $a = 1,1115$ ;  $b = 0,7723$ ;  $c = 1,1492$  нм) [10]. Під час вивчення селенідної системи  $Tl_2Se-SnSe_2$  встановлено утворення трьох сполук:  $Tl_2Sn_2Se_5$  – утворюється при 648 К і перитектично розкладається при 733 К;  $Tl_2SnSe_3$  – плавиться конгруентно при 745 К;  $Tl_4SnSe_4$  – плавиться інконгруентно при 698 К. Сполука  $Tl_2SnSe_3$  володіє орторомбічною сингонією (пр. гр.  $Pnam$ ) з параметрами елементарної комірки  $a = 0,8051(3)$  нм,  $b = 0,8169(3)$  нм,  $c = 2,124(1)$  нм [11].  $Tl_4SnSe_4$  кристалізуються в моноклінній сингонії (пр. гр.  $P121/c1$ ) з параметрами ґратки  $a = 0,8481(2)$  нм,  $b = 0,8411(2)$  нм,  $c = 1,5800(5)$  нм [12].

Результати дослідження ізотермічних перерізів систем  $Tl_2S-HgS-SnS_2$  та  $Tl_2Se-HgSe-SnSe_2$  є предметом нашого дослідження. Ця робота є частиною систематичного дослідження взаємодії в халькогенідних системах  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II} - Zn, Cd, Hg$ ;  $D^{IV} - Si, Ge, Sn$ ;  $X - S, Se, Te$ ).

**Матеріали та методи.** Як вихідні компоненти для виготовлення сплавів систем  $Tl_2S(Se)-HgS(Se)-SnS(Se)_2$  використовували прості речовини Tl, Sn, S, Se (усі чистотою не менше 99,99 мас. %) і попередньо отримані  $HgS(Se)$  (Hg – 99,999 мас. %). Синтез зразків проводився однотемпературним методом у вакуумованих кварцових ампулах; максимальна температура становила 870 К; температура відпалу – 520 К протягом 250 год.

Для вивчення фазових рівноваг у сульфурвмісній квазіпотрійній системі було синтезовано 30, а у селенвмісній – 45 зразків, які досліджували методами РФА та РСА. Рентгенодифракційні спектри відбиттів одержували на приладі ДРОН 4-13 з Ni-фільтром у режимі покрокового сканування із використанням  $CuK_{\alpha}$ -випромінювання ( $10 \leq 2\theta \leq 80$ , кроком лічильника  $0,05^\circ$  та часом експозиції 2 с у точці для РФА,  $10 \leq 2\theta \leq 100$ , кроком лічильника  $0,02^\circ$  та часом експозиції 20 с для РСА). Обробку даних здійснювали за допомогою пакету програм PDWin2 та CSD.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем  $Tl_2S(Se)-HgS(Se)-SnS(Se)_2$  зображено на рисунках 1 та 2 відповідно.

У сульфурвмісній системі ми підтвердили існування сполук  $Tl_4SnS_4$  (ПГ  $P2_1/c$ ),  $Tl_2SnS_3$  (ПГ  $P2_1/c$ ) та  $Tl_2Sn_2S_5$  (ПГ  $P2_1/c$ ). Результати дослідження перетину  $Tl_2S - HgS$  не підтвердили існування  $HgTl_4S_3$ , а натомість  $Hg_3Tl_2S_4$  ми встановили утворення тернарної фази  $Tl_2Hg_2S_3$ . При температурі 520 К виявлено нову тетрарну сполуку  $Tl_2HgSnS_4$ , яка кристалізується в нецентросиметричній тетрагональній просторовій групі  $I4_2m$  з параметрами елементарної комірки  $a = 0,78586(3)$  нм,  $c = 0,67005(3)$  нм. Структура сполуки  $Tl_2HgSnS_4$  є надструктурою до структурного типу  $TlSe$ .

Результати вивчення фазових рівноваг у селеновмісній системі підтверджують існування сполук  $Hg_2SnSe_4$ ,  $Tl_2Sn_2Se_5$ ,  $Tl_2SnSe_3$ ,  $Tl_4SnSe_4$ . Під час уточнення діаграми стану  $Tl_2Se-HgSe$  встановлено існування тернарної сполуки складу  $Tl_2Hg_2Se_3$  замість  $Hg_3Tl_2Se_4$ . При температурі 520 К виявлено нову тетрарну сполуку  $Tl_2HgSnSe_4$  ( $a = 0,79947(4)$  нм,  $c = 0,67617(4)$  нм), яка ізоструктурна  $Tl_2HgSnS_4$ .

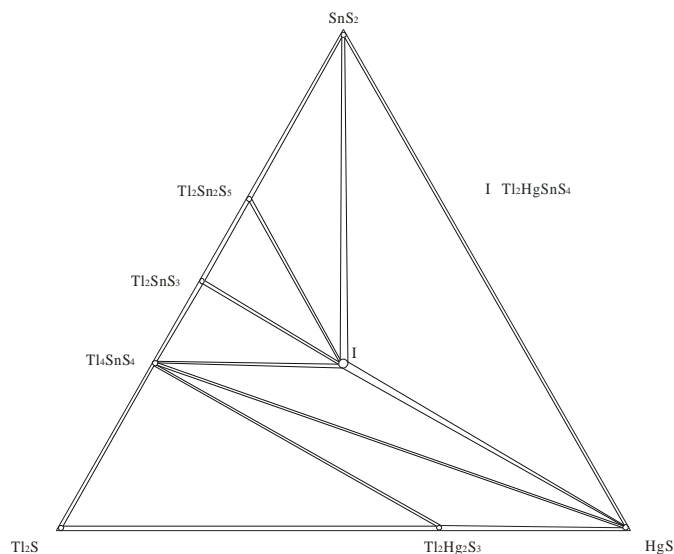


Рис. 1. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Tl_2S-HgS-SnS_2$  при 520К

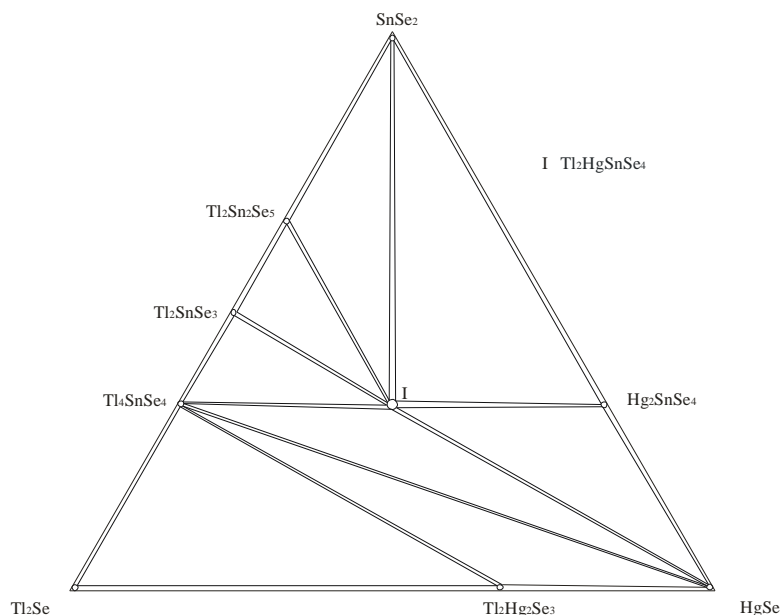


Рис. 2. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-HgSe-SnSe_2$  при 520K

Досліджувані системи подібні за характером взаємодії компонентів. Поява у селеновмісній системі на обмежувачій стороні  $HgSe-SnSe_2$  тернарної сполуки  $Hg_2SnSe_4$  зумовлює ще одну рівновагу  $Hg_2SnSe_4-Tl_2HgSnSe_4$ .

**Висновки.** Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем  $Tl_2S(Se)-HgS(Se)-SnS(Se)_2$ . Підтверджено існування деяких відомих з літератури тернарних сполук. В обох системах виявлено нові тетрарні сполуки  $Tl_2HgSnS(Se)_4$ .

#### Література

1. Kuliev A. A. Phase equilibria in the  $Tl_2S-HgS$  and  $Tl_2Se-HgS$  systems (in Russian) / A. A. Kuliev, M. M. Asadov, R. A. Kuliev, M. B. Babanly // Zhurn. neorgan. khimii. – 1978. – № 23(3). – P. 854–856.
1. Asadov M. M. Phase equilibria and thermodynamic properties of the  $Hg-Tl-Se$  system / M. M. Asadov, M. B. Babanly, A. A. Kuliev // Zhurn. neorgan. khimii. – 1982. – № 27(12). – P. 3173–3178.
2. Motria S. F. Physico-chemical investigation of the  $HgS-SnS$ ,  $HgS-SnS_2$  systems (in Russian) / S. F. Motria, E. E. Semrad, Yu. V. Voroshilov, I. I. Yatskovich // Zhurn. neorgan. khimii. – 1988. – № 33(8). – P. 2103–2105.
3. Motria S. F. Phase equilibria in the  $Ge(Sn)Se_2-HgSe$  systems / S. F. Motria, Yu. V. Voroshilov, M. V. Potoriy, E. E. Semrad // Ukr. khim. zhurn. – 1986. – № 52(8). – P. 807–809.
4. Motria S. F. Mercury – germanium (tin) – sulfur (selenium) ternary systems / S. F. Motria // Polych. i svoistva slozhn. polyprovodn. – 1991. – P. 17–26.
5. Voroshilov Yu. V. Phase equilibria in the mercury – tin – sulfur (selenium) systems / Yu. V. Voroshilov, S. F. Motria, E. E. Semrad // Zhurn. neorgan. khimii. – 1993. – № 38(6). – P. 1061–1064.
6. Gulay L. D. Crystal structure of the  $Ag_{2.66}Hg_2Sn_{1.34}Se_6$  and  $Hg_2SnSe_4$  compounds / L. D. Gulay, O. V. Parasyuk // J. of Alloys and Compounds. – 2002. – № 337 (1–2). – P. 94–98.
7. Готук Али Аларик. Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств систем, образованных халькогенидами таллия и олова (свинца) : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Али Аларик Готук. – Баку, 1978. – 18 с.
8. Ajavon A. Section  $SnS_2-Tl_2S$  du systeme ternaire Thallium – Etain – Soufre / A. Ajavon, R. Eholie, Y. Piffard, M. Tornoux // Revue de Chimie Minirale. – 1983. – B. 20. – № 3. – P. 421–425.
9. Eulenberger G.  $Tl_2Sn_2S_5$ , ein Thallium (I) – thioannat (IV) mit fünffach koordiniertem Zinn / G. Eulenberger // Z. Naturforsch. – 1981. – B. 36. – № 6. – S. 687–690.
10. Jaulmes S. Structure cristalline du seleniure d'etain(IV) et de thallium(I):  $Tl_2SnSe_3$  / S. Jaulmes, P. Houenou // Materials Research Bulletin. – 1980. – № 15. – P. 911–915.
11. Akinochi G. Etude structurale de  $Tl_4SnSe_4$  / [G. Akinochi, P. Houenou, S. Oyetola et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 1991. – № 93. – P. 336–340.

Статтю подано до редколегії  
29.09.2010 р.