

# РОЗДІЛ I

## Неорганічна хімія

УДК 748.736.4

**І. Д. Олексюк** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**А. О. Федорчук** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної і органічної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького;  
**В. Р. Козер** – старший лаборант 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

### Структура сполук складу $\text{Hg}_5\text{C}_2\text{X}_8$ (C–Ga, In; X–S, Se, Te) та твердих розчинів на їх основі

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

Використовуючи методи РФА та РСА аналізів, досліджено структуру сполук складу  $\text{Hg}_5\text{C}_2\text{X}_8$  (C–Ga, In; X–S, Se, Te) та твердих розчинів на їх основі. Сполуки  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$ ,  $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Se}_8$ ,  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Te}_8$  та  $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Te}_8$  кристалізуються в ПГ  $F4\ 3m$  із параметрами елементарної комірки  $a = 1,16876(2)$  нм;  $1,18876(2)$  нм;  $1,24738(2)$  нм і  $1,26723(2)$  нм відповідно.

**Ключові слова:** рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура, твердий розчин.

**Олексюк І. Д., Федорчук А. О., Козер В. Р., Парасюк О. В. Структура соединений состава  $\text{Hg}_5\text{C}_2\text{X}_8$  (C–Ga, In; X–S, Se, Te) и твердых растворов на их основе.** Используя методы РФА та РСА аналізів, изучена структура соединений состава  $\text{Hg}_5\text{C}_2\text{X}_8$  (C–Ga, In; X–S, Se, Te) и твердых растворов на их основе. Соединения  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$ ,  $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Se}_8$ ,  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Te}_8$  та  $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Te}_8$  кристалізуються в ПГ  $F4\ 3m$  с параметром элементарной ячейки  $a = 1,16876(2)$  нм,  $1,18876(2)$  нм,  $1,24738(2)$  нм и  $1,26723(2)$  нм соответственно.

**Ключевые слова:** рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, твердый раствор.

**Oleksyuk I. D., Fedorchuk A. O., Kozer V. R., Parasyuk O. V. Crystall Structure Compounds Type  $\text{Hg}_5\text{C}_2\text{X}_8$  (C–Ga, In; X–S, Se, Te) and Solid Solution.** Using X-ray phase and X-ray structure analysis methods, crystal structure compounds type  $\text{Hg}_5\text{C}_2\text{X}_8$  (C–Ga, In; X–S, Se, Te) and solid solution were investigated. Compounds  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$ ,  $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Se}_8$ ,  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Te}_8$  and  $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Te}_8$  has crystal structure of the  $F4\ 3m$  with  $a = 1,16876(2)$  nm,  $1,18876(2)$  nm,  $1,24738(2)$  nm and  $1,26723(2)$  nm.

**Key words:** X-ray structure analysis, crystal structure, solid solution.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Розвиток напівпровідникової електроніки потребує функціональних матеріалів, властивості яких будуть покращені порівняно з відомими. Пошук таких матеріалів може йти різноманітними шляхами, один із яких – дослідження систем, компонентами яких є сполуки, що вже знайшли своє використання на практиці (вивчення властивостей твердих розчинів). Змінюючи набір компонентів, ми можемо очікувати посилення тих чи інших властивостей матеріалу, тобто може йти мова про цілеспрямоване керування цими характеристиками.

© Олексюк І. Д., Федорчук А. О., Козер В. Р., Парасюк О. В., 2010

**Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** Сполуки складу  $Hg_5C_2X_8$  (C–Ga, In; X–Se, Te) відомі відносно давно. Вони утворюються на перерізах  $HgX-C_2X_3$  при співвідношенні компонентів 5:1 як результат упорядкованого розташування атомів у ПСТ у межах існування твердих розчинів на основі бінарних халькогенідів  $HgSe$  чи  $HgTe$ . Відомості про кристалічну структуру цих фаз різняться. Як правило, автори розглядали цей тип сполук або в тетрагональній (ПГ  $I\bar{4}2m$ ) [1–3], або в кубічній структурі (ПГ  $F\bar{4}3m$ ) з подвоєним періодом комірки  $HgX$  [4–6]. Така неузгодженість у літературних відомостях спонукала нас до повторного вивчення їхньої кристалічної структури.

**Мета та завдання.** Метою та завданням роботи є вивчення кристалічної структури сплавів складу  $Hg_5C_2X_8$  (C–Ga, In; X–S, Se, Te) та твердих розчинів заміщення на їх основі.

**Матеріали та методи.** Компонування шихти проводили з високочистих металів, попередньо синтезованого  $HgS$  ( $HgSe$ ,  $HgTe$ ) та відповідного халькогену. Синтез проводили одотемпературним методом у вакуумованих кварцових контейнерах у печі шахтного типу. Максимальна температура нагрівання становила 1073 К, при якій піч витримувалася 6 год. Гомогенізуючий відпал здійснювали при 500 К упродовж 500 год із наступним гартуванням у холодній воді. Рентгенодифракційні спектри відбиттів одержували на дифрактометрі ДРОН 4-13 із використанням  $CuK\alpha$ -випромінювання ( $10 \leq 2\theta \leq 100$ , крок 0,02о). Розрахунок дифрактограми здійснювали із застосуванням комплексу програм WinCSD.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Кристалічна структура сполук досліджувалася методом порошку. Уточнення структури проводили методом Рітвельда – шляхом наближення експериментальних даних до теоретичної моделі.

Під час проведення рентгенофазового аналізу (табл. 1) сплавів складу  $Hg_5C_2X_8$  (C–Ga, In; X–S, Se, Te) встановлено утворення тернарних сполук у селенідних і телуридних системах та їх відсутність у сульфідовмісних. Склад зразка  $Hg_5Ga_2S_8$  містить дві фази – низькотемпературну модифікацію  $HgS$  та  $HgGa_2S_4$  зі структурою типу тіогалату (ПГ  $I\bar{4}$ ), а склад зразка  $Hg_5In_2S_8$  містить фази  $HgS$  та  $HgIn_2S_4$  зі структурою типу шпінелі ( $Fd\bar{3}m$ ).

Таблиця 1

Результати фазового аналізу зразків складу  $Hg_5C_2X_8$

		S	Se	Te
Hg	Ga	$HgS + HgGa_2S_4$	$Hg_5Ga_2Se_8$	$Hg_5Ga_2Te_8$
	In	$HgS + HgIn_2S_4$	$Hg_5In_2Se_8$	$Hg_5In_2Te_8$

Методом рентгеноструктурного аналізу проводилося дослідження кристалічної структури виявлених сполук, яку можна описати в припущенні кубічної ґратки (ПГ  $F\bar{4}3m$ ).

У табл. 2 подано координати атомів і міжатомні віддалі в структурі сполуки  $Hg_5Ga_2Se_8$ . Катіони в кристалічній ґратці  $Hg_5Ga_2Se_8$  знаходяться в тетраедричному оточенні з атомів Селену.

Таблиця 2

Координати атомів і міжатомні відстані для  $Hg_5Ga_2Se_8$

Атом	x	y	z	$B_{iso} \cdot 10^2, \text{нм}^2$	КП	Заповненість
Hg1	1/4	0,024(3)	1/4	1,08(3)	24g	0,833(2)
Ga1	0	0	0	0,72(4)	4a	1
Ga2	0	0	1/2	0,74(4)	4b	1
Se1	0,8735(6)	x	x	0,58(5)	16e	1
Se2	0,3843(7)	x	x	1,21(4)	16e	1

Міжатомні відстані,  $\delta$ , нм:  
 Hg1 (–2Se2 0,24618(9) –2Se1 0,27003(7));  
 Ga1 (–4Se1 0,25600(7)); Ga2 (–4Se2 0,23413(9));  
 Se1 (–1Ga1 0,25600(7) –3Hg1 0,27003(7));  
 Se2 (–1Ga2 0,23413(9) –3Hg1 0,24618(9))

Координаційне оточення всіх атомів у структурі сполуки  $Hg_5Ga_2Se_8$  – тетраедри з різним степенем деформації, укладку та міжатомні відстані в межах яких показано на рис. 1.

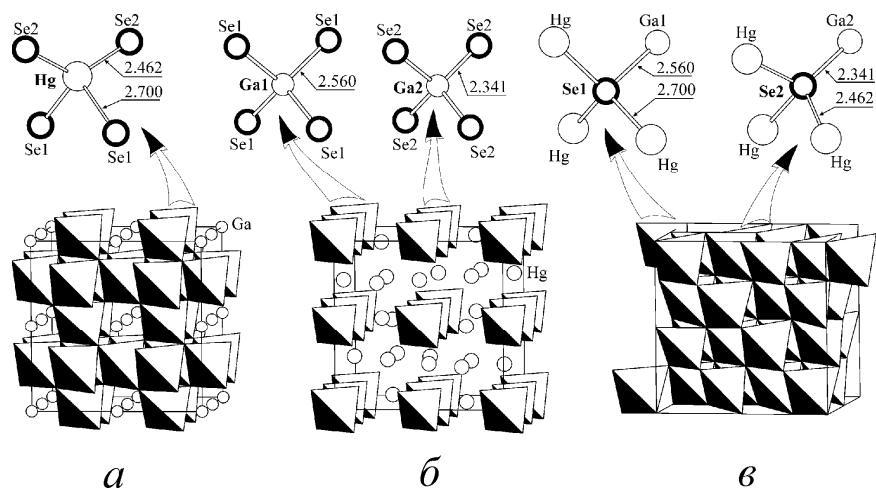


Рис. 1. Координаційне оточення атомів Hg (а), Se (б) та Ga (в) у структурі сполуки  $Hg_5Ga_2Se_8$  та міжатомні відстані

У структурі сполуки  $Hg_5Ga_2Se_8$  можна виділити порожні октаедри з атомів Hg, укладку яких зображено на рис. 2. Найкоротша відстань між октаедрами сягає 0,6443 нм, тоді як їхня висота дорівнює 0,5242 нм. Таке представлення структури  $Hg_5Ga_2Se_8$  дає можливість розглядати її як результат зрощення чотирьох порожніх (світлі куби) і чотирьох заповнених (темні куби) фрагментів (гіпотетичної  $GaSe_4$  типу  $Fe_4C$ ) і гіпотетичної  $Hg_6GaSe_4$ .

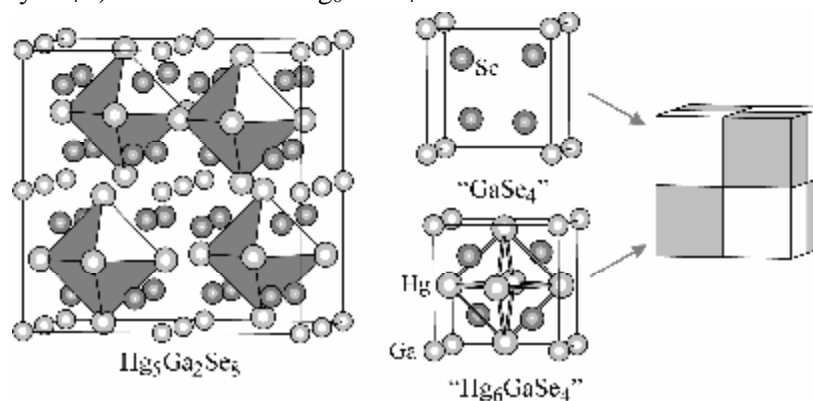


Рис. 2. Укладка фрагментів  $GaSe_4$  та  $Hg_6GaSe_4$  в структурі  $Hg_5Ga_2Se_8$

Кристалічні характеристики тернарних сполук  $Hg_5Ga_2Se_8$ ,  $Hg_5In_2Se_8$ ,  $Hg_5Ga_2Te_8$  та  $Hg_5In_2Te_8$  наведено в табл. 3.

Таблиця 3

**Кристалграфічні характеристики сполук  $Hg_5Ga_2Se_8$ ,  $Hg_5In_2Se_8$ ,  $Hg_5Ga_2Te_8$  та  $Hg_5In_2Te_8$**

Випромінювання і довжина хвилі	CuK $\alpha$ , $\lambda = 1,54185 \text{ \AA}$			
– Дифрактометр	– ДРОН 4–13			
Обрахунок	Повнопрофільний			
Просторова група	$F\bar{4}3m$			
К-сть атомів у комірці	60,0			
Сполуки	$Hg_5Ga_2Se_8$	$Hg_5In_2Se_8$	$Hg_5Ga_2Te_8$	$Hg_5In_2Te_8$
$a$ (нм)	1,16876(2)	1,18876(2)	1,24738(2)	1,26723(2)
Об'єм комірки (нм <sup>3</sup> )	1,59651(4)	1,6799(1)	1,9409(1)	2,0350(1)
Абсорбційний коеф. (1/см)	1180,88	1309,95	1737,70	1840,00
$2\theta$ і $\sin\theta/\lambda$ (макс)	98,57 0,497	98,84 0,489	98,29 0,491	98,82 0,493
$R(i)$	0,0406	0,0505	0,0564	0,0459
$R(p)$	0,0690	0,0972	0,0921	0,0990

Ізоструктурність цих тернарних сполук спонукала нас до глибшого вивчення взаємодії між ними з метою можливого утворення твердих розчинів. Перші спроби вивчити подібну взаємодію проведено в роботах [1, 2]. Незважаючи на те, що авторами сполуки цього складу розглядалися в тетрагональній комірці, встановлено існування протяжного твердого розчину на основі  $Hg_5In_2Te_8$  в системі  $CdTe-In_2Te_3-HgTe$  при 700 К, а також утворення необмеженого ряду твердих розчинів у межах перерізу  $Hg_5Ga_2Te_8-Hg_5In_2Te_8$  в системі  $In_2Te_3-HgTe-Ga_2Te_3$  при 700 К.

У роботі нами розглядається ряд різноманітних еквівалентних заміщень атомів у кристалічній структурі. При заміщенні  $Ga \rightarrow In$  у селен- та телурвмісних системах отримано фази складу  $Hg_5GaInSe_8$  та  $Hg_5GaInTe_8$ , які кристалізуються в кубічній структурі типу  $Hg_5Ga_2Se_8$ . Параметри елементарної комірки в обох системах добре корелюють із вихідними сполуками. Зміну параметрів елементарної комірки по перерізах  $Hg_5Ga_2Se_8-Hg_5In_2Se_8$  та  $Hg_5Ga_2Te_8-Hg_5In_2Te_8$  зображено на рис. 3. Кристалографічні характеристики тетрарних фаз подано в табл. 4–5. Експериментальну, розраховану й різницеву дифрактограми  $Hg_5GaInSe_8$  та  $Hg_5GaInTe_8$  показано на рис. 4–5.

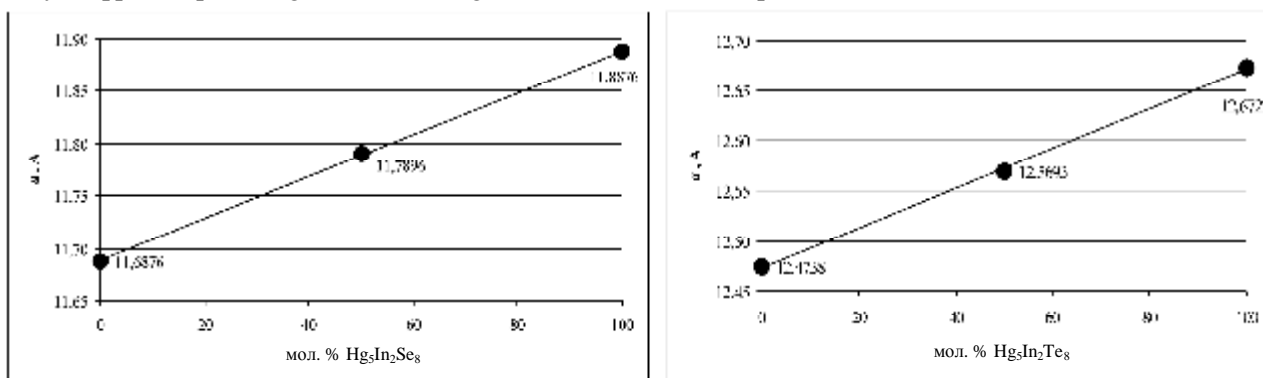


Рис. 3. Зміна параметрів елементарної комірки по перерізах  $Hg_5Ga_2Se_8 - Hg_5In_2Se_8$  та  $Hg_5Ga_2Te_8 - Hg_5In_2Te_8$

Таблиця 4

Координати атомів та міжатомні відстані в кристалічній структурі  $Hg_5GaInSe_8$

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} \times 10^2, \text{нм}^2$	ПСТ	Заповненість КП
Hg1	1/4	0,02385(5)	1/4	1,02(5)	24g	0,833Hg
M1	0	0	0	1,03(4)	4a	0,5Ga + 0,5In
M2	0	0	1/2	0,95(4)	4b	0,5Ga + 0,5In
Se1	0,8816(1)	x	x	1,02(6)	16e	1
Se2	0,3861(1)	x	x	1,35(6)	16e	1

ПЕК:  $a = 1,17896 \text{ нм}$ ;  $V = 1,63867 \text{ нм}^3$

Міжатомні відстані,  $\delta$ , нм:  
 Hg1 – (-2Se2 0,2502(1) – 2Se1 0,2767(1));  
 M1(Ga1+In1) – 4Se1 0,2509(1); M2(Ga2+In2) – 4Se2 0,2348(1);  
 Se1 – (-1M1(Ga1+In1) 0,2509(1) – 3Hg1 0,2767(1));  
 Se2 – (-1 M2(Ga2+In2) 0,2348(1) – 3Hg1 0,2502(1))

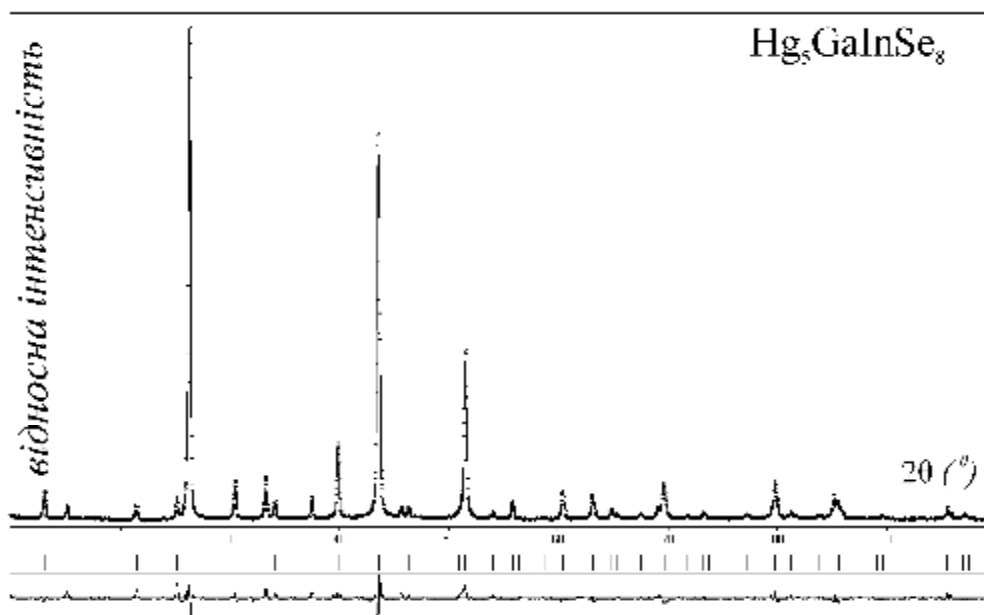
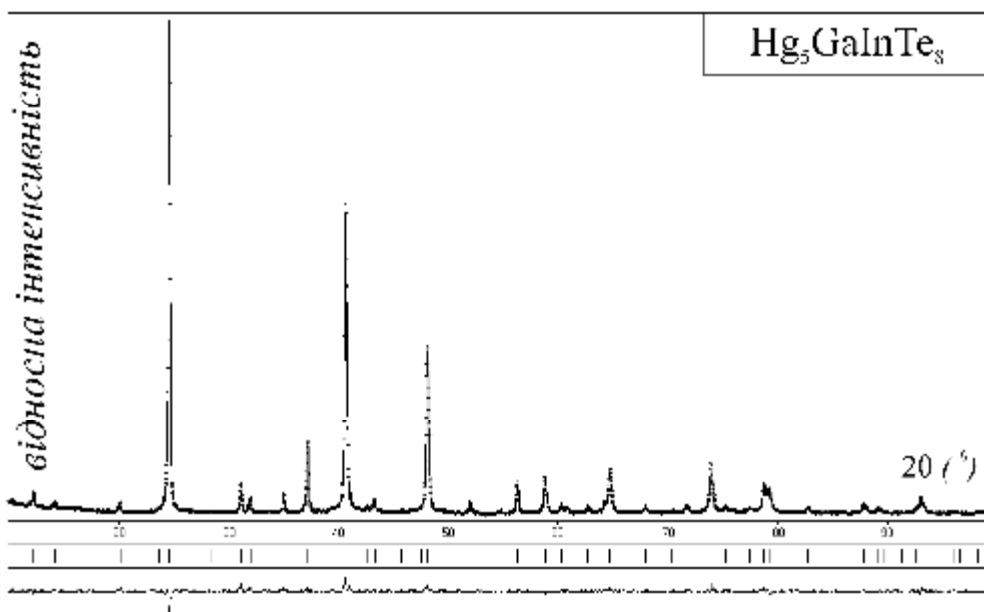
Таблиця 5

Координати атомів та міжатомні відстані в кристалічній структурі  $Hg_5GaInTe_8$

Атом	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2, \text{нм}^2$	КП	Заповненість КП
Hg1	1/4	0,0255(7)	1/4	1,01(2)	24g	0,833Hg
M1	0	0	0	1,00(5)	4a	0,5Ga + 0,5In
M2	0	0	1/2	1,95(5)	4b	0,5Ga + 0,5In
Se1	0,8757(6)	x	x	0,75(8)	16e	1
Se2	0,3862(8)	x	x	0,89(8)	16e	1

ПЕК:  $a = 1,25693 \text{ нм}$ ;  $V = 1,9858 \text{ нм}^3$

Міжатомні відстані,  $\delta$ , нм:  
 Hg1 – (-2Te2 0,2664(1) – 2Te1 0,29223(9));  
 M1(Ga1+In1) – 4Te1 0,27062(7); M2(Ga2+In2) – 4Te2 0,2477(1);  
 Te1 – (-1M1(Ga1+In1) 0,27062(7) – 3Hg1 0,29223(9));  
 Te2 – (-1 M2(Ga2+In2) 0,2477(1) – 3Hg1 0,2664(1))

Рис. 4. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми фази  $\text{Hg}_5\text{GaInSe}_8$ Рис. 5. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми фази  $\text{Hg}_5\text{GaInTe}_8$ 

У системах  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8 - \text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Te}_8$  та  $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Se}_8 - \text{Hg}_5\text{In}_2\text{Te}_8$  при заміні половини атомів Селену на еквімолярну кількість атомів Телуру (зразки  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_4\text{Te}_4$  та  $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Se}_4\text{Te}_4$ ) дифрактограми містили декілька наборів дифракційних відбиттів, тобто заміна природи атома аніона негативно впливає на стабілізацію кубічної структури для даних складів. Очевидно, відсутність сульфурвмісних сполук із впорядкованою структурою, а також частково розмінний фактор були причиною того, що синтезовані сплави складу  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{S}_2\text{Se}_6$  та  $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}_6$ , які розміщені на перерізах  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8 - \text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{S}_8$  та  $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{Se}_8 - \text{Hg}_5\text{In}_2\text{S}_8$ , також не кристалізуються у структурі  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$ . Зразок складу  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{S}_2\text{Se}_6$  був багатофазним, а зразок складу  $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}_6$  – проіндексований у припущенні структури сфалериту й імовірно є твердим розчином на основі  $\text{HgSe}$ .

Кристалічну структуру фази  $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}_6$  розглядали в припущенні кубічної сингонії, ПГ  $F\bar{4}3m$ , а за вихідну модель взяли структуру  $\text{HgSe}$ . У табл. 6 подано координати атомів і міжатомні віддалі в кристалічній структурі  $\text{Hg}_5\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}_6$ .

Таблиця 6

Координати атомів і міжатомні відстані у структурі  $Hg_5In_2S_2Se_6$

Атом	x	y	z	$V_{iso} \times 10^2, \text{нм}^2$	КП	Заповненість КП
M1 (Hg1 + In1)	0	0	0	1,54	4a	0,625 Hg1 + 0,25 In1
M2 (Se1 + S1)	1/4	1/4	1/4	1,37	4b	0,75 Se1 + 0,25 S1
ПЕК: $a = 0,58863(1) \text{ нм}, V = 0,20395(1) \text{ нм}^3$						
Міжатомні відстані, $\delta$ , нм: M1 (Hg1 + In1) – 4 M2 (Se1 + S1) – 0,2549(2); M2 (Se1 + S1) – 4 M1 (Hg1 + In1) – 0,2549(2)						

Кристалографічні позиції 4a та 4b у структурі сфалериту зайняті статистичними сумішами катіонів та аніонів. У кристалографічній позиції 4a містяться атоми Hg та In із заповненістю 0,625 і 0,250 та додатково 0,125 тетраедричних вакансій. Кристалографічна позиція 4b зайнята атомами Se та S у відповідних співвідношеннях.

Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми  $Hg_5In_2S_2Se_6$  показано на рис. 6.

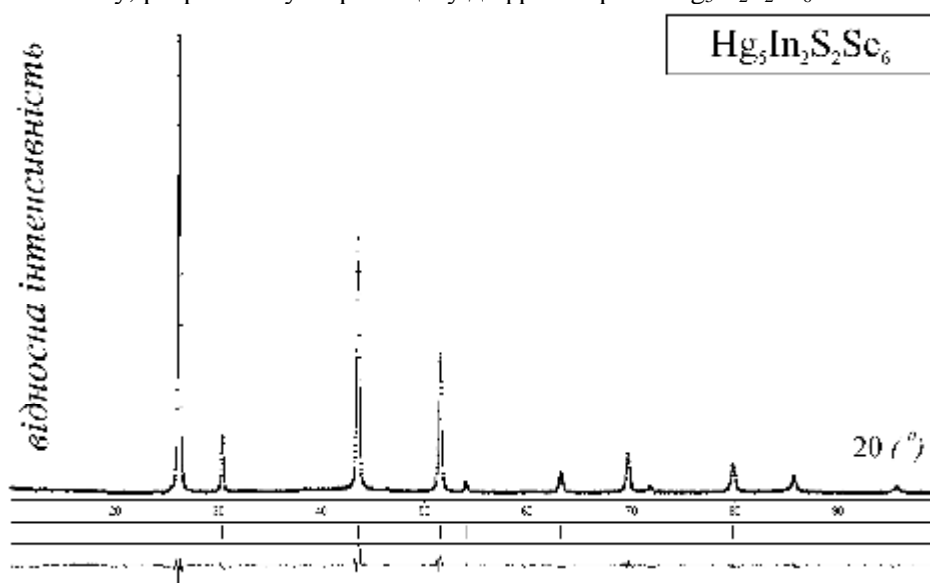


Рис. 6. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограма  $Hg_5In_2S_2Se_6$

Дослідження зразків складу  $Hg_4ZnGa_2Te_8$  і  $Hg_4CdGa_2Te_8$ , які розміщуються на перерізах  $Hg_5Ga_2Te_8 - Zn(Cd)_5Ga_2Te_8$  показало, що обидві фази кристалізуються в структурному типі  $Hg_5Ga_2Se_8$ . Параметр елементарної комірки  $a$  зростає при переході від цинковмісних систем до кадмієвмісних систем, що зумовлено розмірним фактором атомів.

У табл. 7–8 подано кристалографічні дані тетраєрних фаз  $Hg_4ZnGa_2Te_8$  і  $Hg_4CdGa_2Te_8$ .

Таблиця 7

Координати атомів та міжатомні відстані в кристалічній структурі  $Hg_4ZnGa_2Te_8$

Атом	x	y	z	$V_{iso} \times 10^2, \text{нм}^2$	КП	Заповненість КП
M1	1/4	0,0231(2)	1/4	0,62(7)	24g	0,67Hg + 0,17Zn
Ga1	0	0	0	0,71(4)	4a	1
Ga2	0	0	1/2	1,04(4)	4b	1
Se1	0,8739(2)	x	x	0,70(8)	16e	1
Se2	0,3842(3)	x	x	0,99(8)	16e	1
ПЕК: $a = 1,23683(5) \text{ нм}, V = 1,8921(2) \text{ нм}^3$						
Міжатомні відстані, $\delta$ , нм: M1(Hg1+Zn1) – (–2Te2 0,2612(4) –2Te1 0,2846 (3)); Ga1 – 4Te1 0,2701(2); Ga2– 4Te2 0,2482(3); Te1 – (–1Ga1 0,2701(2) –3M1 0,2846(3)); Te2 – (–1Ga2 0,2482(3) –3M1 0,2612(4))						

Координати атомів та міжатомні відстані в кристалічній структурі  $\text{Hg}_4\text{CdGa}_2\text{Te}_8$ 

Атом	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2, \text{нм}^2$	КП	Заповненість КП
M1	1/4	0,02510(7)	1/4	0,79(3)	24g	0,67Hg + 0,17Zn
Ga1	0	0	0	1,30(4)	4a	1
Ga2	0	0	1/2	0,61(4)	4b	1
Se1	0,87438(6)	x	x	0,62(5)	16e	1
Se2	0,38514(8)	x	x	1,99(7)	16e	1

ПЕК:  $a = 1,24790(3) \text{ нм}$ ,  $V = 1,9433(1) \text{ нм}^3$

Міжатомні відстані,  $\delta$ , нм:  
 M1(Hg1+Zn1) – (–2Te2 0,2635(1) –2Te1 0,2891(1));  
 Ga1 – 4Te1 0,2753(8); Ga2– 4Te2 0,2483(1);  
 Te1 – (–1Ga1 0,2753(8) –3M1 0,2891(1));  
 Te2 – (–1Ga2 0,2483(1) –3M1 0,2635(1))

Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми тетраарних фаз  $\text{Hg}_4\text{ZnGa}_2\text{Te}_8$  і  $\text{Hg}_4\text{CdGa}_2\text{Te}_8$  подано на рис. 7–8.

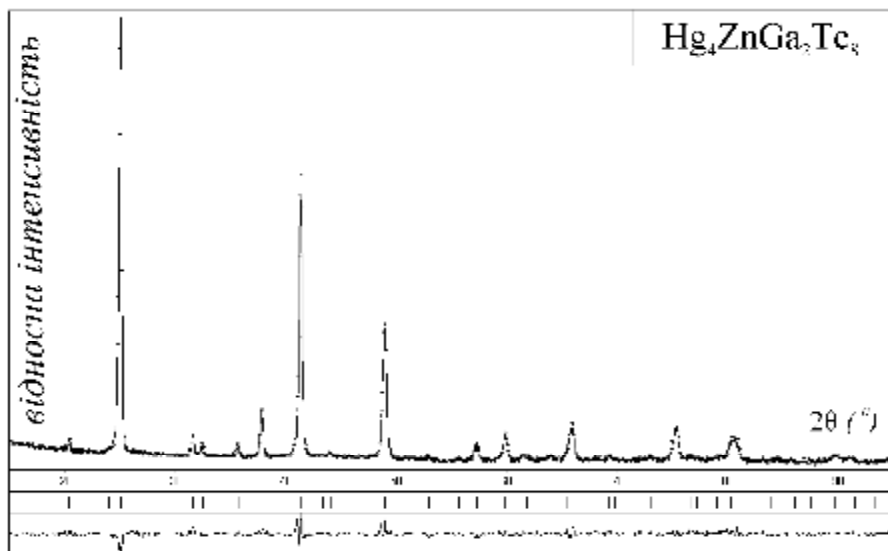


Рис. 7. Експериментальна, розрахована та різницєва дифрактограми тетраарної фази  $\text{Hg}_4\text{ZnGa}_2\text{Te}_8$

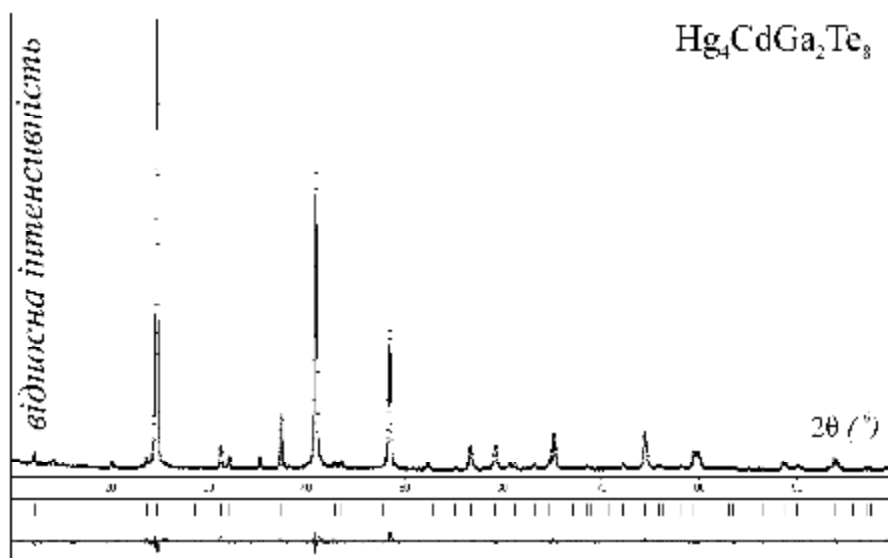


Рис. 8. Експериментальна, розрахована та різницєва дифрактограми тетраарної фази  $\text{Hg}_4\text{CdGa}_2\text{Te}_8$

Склади сплавів у селеновмісних системах  $\text{Hg}_4\text{ZnGa}_2\text{Se}_8$  та  $\text{Hg}_4\text{CdGa}_2\text{Se}_8$  були отримані у вигляді багатофазних зразків. Основний вміст даних тетраарних фаз складала структура типу  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$ .



В індієвмісних системах склади зразків  $\text{Hg}_4\text{ZnIn}_2\text{Te}_8$ ,  $\text{Hg}_4\text{CdIn}_2\text{Se}_8$  і  $\text{Hg}_4\text{CdIn}_2\text{Te}_8$  кристалізуються у структурі типу сфалериту.

Кристалографічні дані тетрарних фаз  $\text{Hg}_4\text{ZnIn}_2\text{Te}_8$ ,  $\text{Hg}_4\text{CdIn}_2\text{Se}_8$  і  $\text{Hg}_4\text{CdIn}_2\text{Te}_8$  представлені в табл. 9–11.

Таблиця 9

**Координати атомів та міжатомні відстані в кристалічній структурі  $\text{Hg}_4\text{ZnIn}_2\text{Te}_8$**

Атом	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2, \text{нм}^2$	КП	Заповненість КП
M1 (Hg1+Zn1+In1)	0	0	0	1,58(4)	4a	0,500 Hg 0,125 Zn 0,250 In
Te1	1/4	1/4	1/4	1,02(4)	4b	1
ПЕК: $a = 0,58667(3) \text{ нм}$ , $V = 0,20192(3) \text{ нм}^3$						
Міжатомні відстані, $\delta$ , нм: M1 – 4 Te1 – 0,2540(1)						

Таблиця 10

**Координати атомів та міжатомні відстані в кристалічній структурі  $\text{Hg}_4\text{CdIn}_2\text{Se}_8$**

Атом	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2, \text{нм}^2$	КП	Заповненість КП
M1 (Hg1+Cd1+In1)	0	0	0	1,06(4)	4a	0,500 Hg 0,125 Cd 0,250 In
Se1	1/4	1/4	1/4	1,24(4)	4b	1
ПЕК: $a = 0,59420(4) \text{ нм}$ , $V = 0,2517(2) \text{ нм}^3$						
Міжатомні відстані, $\delta$ , нм: M1 – 4 Se1 – 0,25718(1)						

Таблиця 11

**Координати атомів та міжатомні відстані в кристалічній структурі  $\text{Hg}_4\text{CdIn}_2\text{Te}_8$**

Атом	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2, \text{нм}^2$	КП	Заповненість КП
M1 (Hg1+Cd1+In1)	0	0	0	2,3(2)	4a	0,500 Hg 0,125 Cd 0,250 In
Te1	1/4	1/4	1/4	1,6(2)	4b	1
ПЕК: $a = 0,63140(5) \text{ нм}$ , $V = 1,9433(1) \text{ нм}^3$						
Міжатомні відстані, $\delta$ , нм: M1 – 4 Te1 – 0,27340(1)						

Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми тетрарних фаз  $\text{Hg}_4\text{ZnIn}_2\text{Te}_8$ ,  $\text{Hg}_4\text{CdIn}_2\text{Se}_8$  і  $\text{Hg}_4\text{CdIn}_2\text{Te}_8$  зі структурою типу сфалериту подані на рис. 9–11.

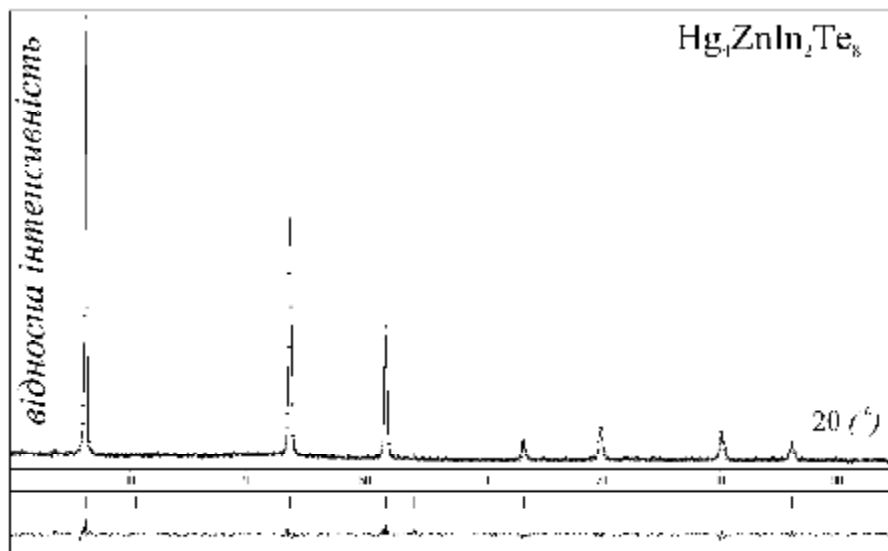


Рис. 9. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми тетрарної фази  $\text{Hg}_4\text{ZnIn}_2\text{Te}_8$



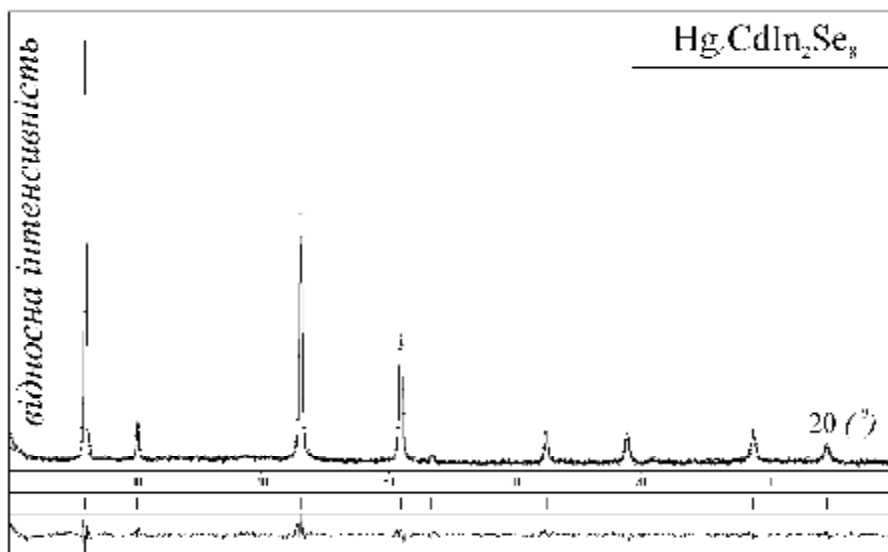


Рис. 10. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми тетраєрних фаз  $Hg_4CdIn_2Se_8$

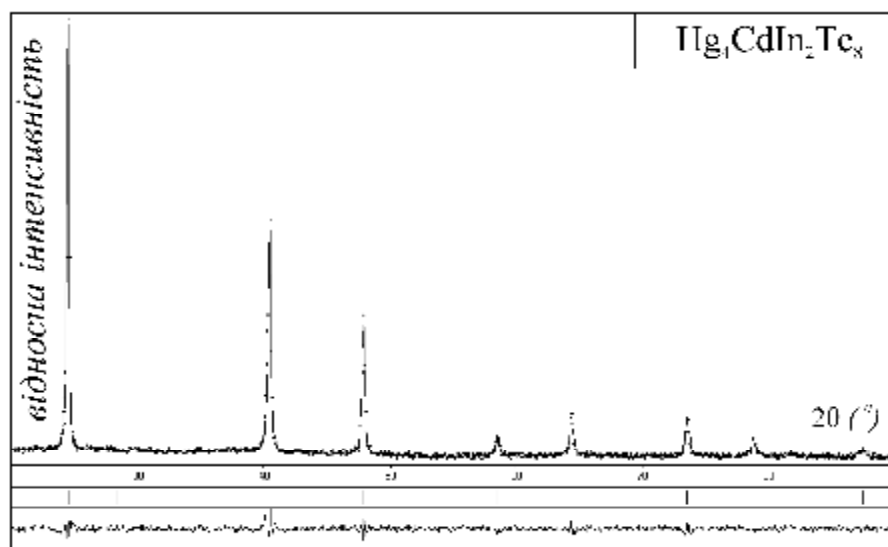


Рис. 11. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми тетраєрної фази  $Hg_4CdIn_2Te_8$

Кристалографічна тетраєдрична позиція  $4a$  (0, 0, 0) містить статистичну суміш металів Hg + Zn(Cd) + In + □ у відповідних співвідношеннях.

Склад сплаву  $Hg_4ZnIn_2Te_8$  виявився багатофазним зразком із переважанням структури сфалериту.

При заміні половини атомів Ga на атоми In у структурах  $Hg_4Zn(Cd)Ga_2Se_8$  і  $Hg_4Zn(Cd)Ga_2Te_8$  отримали фази складу  $Hg_4Zn(Cd)GaInSe_8$  та  $Hg_4Zn(Cd)InGaTe_8$ . У цинковмісних системах склад зразків  $Hg_4ZnGaInSe_8$  та  $Hg_4ZnInGaTe_8$  виявився багатофазним.

Зразок  $Hg_4CdGaInSe_8$  отримали однофазним, і він був проіндексований у структурі сфалериту (ПГ  $F43m$ ). У табл. 12 подано координати атомів і міжатомні відстані в кристалічній структурі  $Hg_4CdGaInSe_8$ .

Таблиця 12

Координати атомів і міжатомні відстані у структурі  $Hg_4CdGaInSe_8$

Атом	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2, \text{нм}^2$	КП	Заповненість КП
M1 (Hg1 + Cd1 + Ga1 + In1)	0	0	0	1,33	4a	0,500Hg1 + 0,125Cd1 0,125Ga1 + 0,125In1
Se1	1/4	1/4	1/4	0,97	4b	1,000 Se1
ПЕК: $a = 0,58907(1) \text{ нм}$ , $V = 0,20441(2) \text{ нм}^3$						
Міжатомні відстані, $\delta$ , нм: M1 (Hg1 + Cd1 + Ga1 + In1) – 4 Se1 – 0,2551(2); Se1 – 4 M1 (Hg1 + Cd1 + Ga1 + In1) – 0,2551(2)						

Фазу цього складу можна розглядати як частину твердого розчину на основі HgSe зі структурою сфалериту (ПГ  $F\bar{4}3m$ ), в якій кристалографічна позиція  $4a$  (0; 0; 0) зайнята статистичною сумішшю різносортних атомів Hg, Cd, In та Ga у відповідних пропорціях.

Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми  $Hg_4CdGaInSe_8$  зображено на рис. 12.

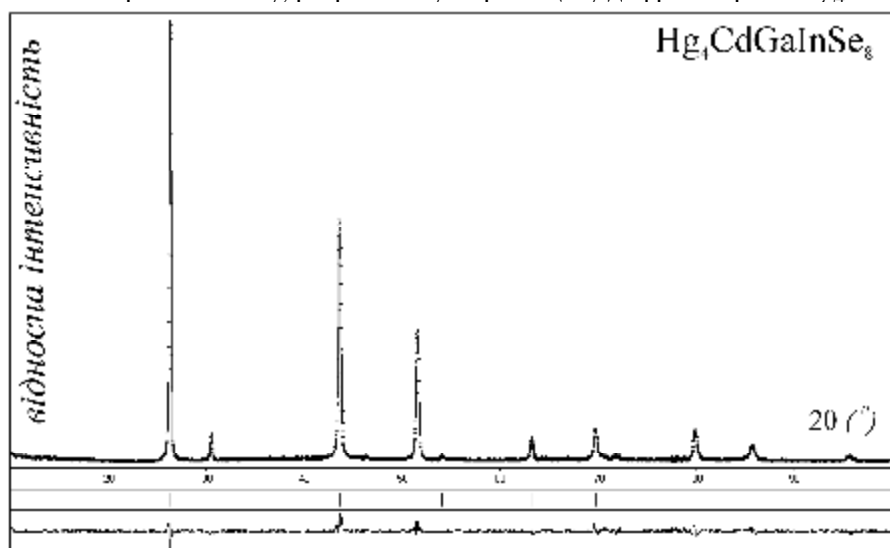


Рис. 12. Експериментальна, розрахована та різницєва дифрактограми  $Hg_4CdGaInSe_8$

Склад зразка  $Hg_4CdGaInTe_8$ , був проіндексований у структурі типу  $Hg_5Ga_2Se_8$ . У табл. 13 подано координати атомів і міжатомні відстані в кристалічній структурі  $Hg_4CdGaInTe_8$ .

Таблиця 13

**Координати атомів і міжатомні відстані у структурі  $Hg_4CdGaInTe_8$**

Атом	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2, \text{нм}^2$	КП	Заповненість КП
M1(Hg1 + Cd1)	1/4	0,023(8)	1/4	0,87(3)	24g	0,667Hg1 + 0,166Cd1
M2(Ga1 + In1)	0	0	0	1,60(3)	4a	0,5Ga1 + 0,5In1
M3(Ga2 + In2)	0	0	1/2	1,50(3)	4b	0,5Ga2 + 0,5In2
Te1	0,875(6)	x	x	0,69(6)	16e	1
Te2	0,386(9)	x	x	1,21(6)	16e	1
ПЕК: $a = 1,25782(2) \text{ нм}$ , $V = 1,99003(7) \text{ нм}^3$						
Міжатомні відстані, $\delta$ , нм: M1 (- 3Te2 0,2679(1) – 1Te1 0,2909(1)); M2 (- 4Te1 0,27060(8)); M2 (- 4Te2 0,2471(1))						

Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми  $Hg_4CdGaInTe_8$  подано на рис. 13.

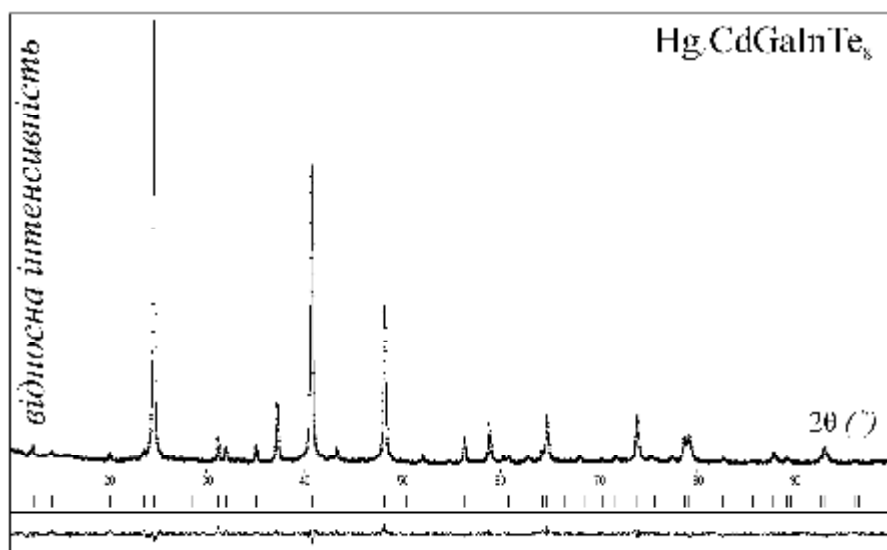


Рис. 13. Експериментальна, розрахована та різницєва дифрактограми  $Hg_4CdGaInTe_8$

Подальша заміна атома Hg та атом Cd у структурі  $\text{Hg}_4\text{CdGaInTe}_8$  дали змогу отримати склад зразка  $\text{Hg}_3\text{Cd}_2\text{GaInTe}_8$ , який виявився багатофазним.

Окрім складів типу  $\text{Hg}_4\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_8$ , було проведено дослідження сплавів з іншим кількісним заміщенням атомів Hg на атоми  $\text{B}^{\text{II}}$  з метою подальшого вивчення протяжності області гомогенності на основі тернарних сполук  $\text{Hg}_5\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_8$  уздовж перерізу  $\text{Zn}(\text{Cd})_5\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_8 - \text{Hg}_5\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_8$ . Фазовий склад отриманих сплавів представлений у табл. 14.

Таблиця 14

Фазовий склад сплавів зразків уздовж перерізу  $\text{Zn}(\text{Cd})_5\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_8 - \text{Hg}_5\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_8$ 

Сплав	Фазовий склад
<b>селеновісна система</b>	
$\text{Hg}_{4,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ga}_2\text{Se}_8$	Однофазний – СТ $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$
$\text{Hg}_{4,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Ga}_2\text{Se}_8$	Багатофазний зразок
$\text{Hg}_{3,5}\text{Zn}_{1,5}\text{Ga}_2\text{Se}_8$	Багатофазний зразок
$\text{Hg}_3\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{Se}_8$	Багатофазний зразок
$\text{Hg}_{4,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Ga}_2\text{Se}_8$	Однофазний – СТ $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$
$\text{Hg}_{4,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Ga}_2\text{Se}_8$	Однофазний – СТ $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$
$\text{Hg}_{4,25}\text{Cd}_{0,75}\text{Ga}_2\text{Se}_8$	Однофазний – СТ $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$
$\text{Hg}_{4,75}\text{Zn}_{0,25}\text{In}_2\text{Se}_8$	Однофазний – СТ сфалериту
$\text{Hg}_{4,5}\text{Zn}_{0,5}\text{In}_2\text{Se}_8$	Однофазний – СТ сфалериту
$\text{Hg}_{4,25}\text{Zn}_{0,75}\text{In}_2\text{Se}_8$	Однофазний – СТ сфалериту
$\text{Hg}_{4,75}\text{Cd}_{0,25}\text{In}_2\text{Se}_8$	Однофазний – СТ сфалериту
$\text{Hg}_{4,5}\text{Cd}_{0,5}\text{In}_2\text{Se}_8$	Однофазний – СТ сфалериту
$\text{Hg}_{4,25}\text{Cd}_{0,75}\text{In}_2\text{Se}_8$	Однофазний – СТ сфалериту
$\text{Hg}_{3,5}\text{Cd}_{1,5}\text{In}_2\text{Se}_8$	Багатофазний зразок
<b>телуровісна система</b>	
$\text{Hg}_{3,5}\text{Zn}_{1,5}\text{Ga}_2\text{Te}_8$	Багатофазний зразок
$\text{Hg}_3\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{Te}_8$	Однофазний – СТ сфалериту
$\text{Hg}_{3,5}\text{Zn}_{1,5}\text{Ga}_2\text{Te}_8$	Однофазний – СТ $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$
$\text{Hg}_3\text{Zn}_2\text{Ga}_2\text{Te}_8$	Однофазний – СТ $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$
$\text{Hg}_{4,75}\text{Zn}_{0,25}\text{In}_2\text{Te}_8$	Однофазний – СТ $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$
$\text{Hg}_{4,5}\text{Zn}_{0,5}\text{In}_2\text{Te}_8$	Однофазний – СТ $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$
$\text{Hg}_{4,25}\text{Zn}_{0,75}\text{In}_2\text{Te}_8$	Однофазний – СТ $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$
$\text{Hg}_{2,75}\text{Cd}_{2,25}\text{Ga}_2\text{Te}_8$	Багатофазний зразок
$\text{Hg}_{4,75}\text{Cd}_{0,25}\text{In}_2\text{Te}_8$	Однофазний – СТ $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$
$\text{Hg}_{4,5}\text{Cd}_{0,5}\text{In}_2\text{Te}_8$	Однофазний – СТ $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$
$\text{Hg}_{4,25}\text{Cd}_{0,75}\text{In}_2\text{Te}_8$	Однофазний – СТ сфалериту
$\text{Hg}_{3,5}\text{Cd}_{1,5}\text{In}_2\text{Te}_8$	Багатофазний зразок

На рис. 14 представлена залежність фазового складу зразків уздовж перерізів  $\text{Hg}_5\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_8 - \text{Zn}(\text{Cd})_5\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_8$

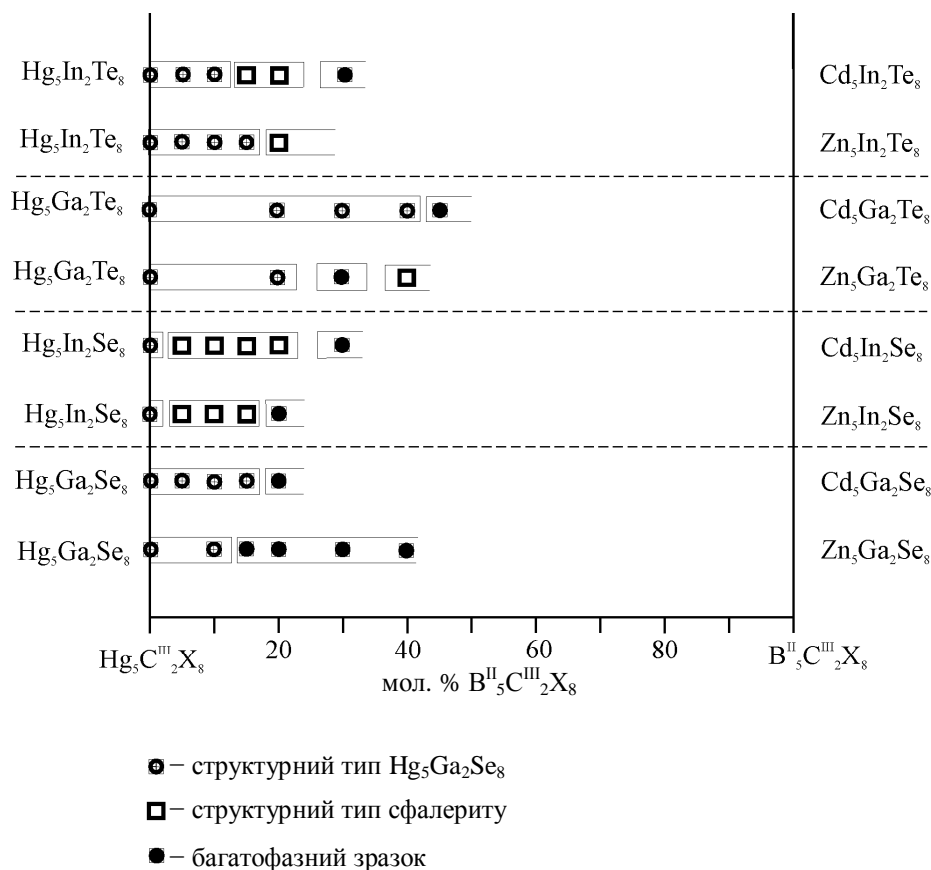


Рис. 14. Залежність фазового складу зразків від вмісту  $Zn(Cd)_5C^{III}_2X_8$  уздовж перерізів  $Hg_5C^{III}_2X_8 - Zn(Cd)_5C^{III}_2X_8$

**Висновки.** Таким чином, усі тернарні сполуки  $Hg_5Ga_2Se_8$ ,  $Hg_5In_2Se_8$ ,  $Hg_5Ga_2Te_8$  та  $Hg_5In_2Te_8$  кристалізуються в кубічній сингонії (ПГ  $F43m$ ), яку можна розглядати як надструктуру до сфалериту. Параметр елементарної комірки  $a$  змінюється при переході від галієвмісних до індієвмісних та від селеновмісних до телуровмісних систем.

Утворення тернарних сполук  $Hg_5Ga_2S_8$ ,  $Hg_5In_2S_8$  у сульфуровмісних системах не відбувається. Рентгенофазовий аналіз цих сплавів указує на існування суміші двох фаз – бінарного сульфїду  $HgS$  та тернарної сполуки складу  $HgGa_2S_4$  ( $HgIn_2S_4$ ).

При ускладненні структури тернарних сполук  $Hg_5C_2X_8$  шляхом гомогенного заміщення на однотипні атоми дає змогу отримати більш складніші фази зі структурою типу  $Hg_5Ga_2Se_8$  або зі структурою типу сфалериту; в інших випадках отримуємо багатофазний зразок.

Спроба отримати фази складу  $Hg_5Ga_2S_2Se_6$ ,  $Hg_5In_2S_2Se_6$ ,  $Hg_5Ga_2Se_4Te_4$  та  $Hg_5In_2Se_4Te_4$  з різномісних атомів аніонів у структурному типі  $Hg_5Ga_2Se_8$  була невдалою. Усі зразки цього складу, за винятком  $Hg_5In_2S_2Se_6$ , були багатофазними. Склад  $Hg_5In_2S_2Se_6$  був однофазним, і його можна вважати частиною твердого розчину на основі  $HgSe$  зі структурою сфалериту. Таким чином, можна вважати, що заміна аніонів S, Se та Te в структурі тернарних сполук не сприяють стабілізації твердих розчинів на основі вихідних сполук.

Спроба замінити в кристалічній ґратці тернарних сполук атоми металів привела до неоднозначних результатів. Схематичне представлення заміщення атомів металів у кристалічній ґратці сполук  $Hg_5C^{III}_2X_8$  та отримані результати представлені на рис. 15–16.

У селен- та телуровмісних системах фази складу  $Hg_5GaInSe_8$  та  $Hg_5GaInTe_8$  виявилися ізоструктурними до вихідних сполук, зміна параметру елементарної комірки вписується в лінійну залежність по перерізах  $Hg_5Ga_2Se_8 - Hg_5In_2Se_8$  та  $Hg_5Ga_2Te_8 - Hg_5In_2Te_8$ . Таким чином, можна припустити, що при заміні атомів галію на атоми індію в даних системах може утворюватися НРТР або значна розчинність на основі вихідних сполук.

Ускладнення структури сполук  $Hg_5C_2X_8$  шляхом заміщення одного атома Hg на атом Zn чи Cd приводить до утворення тетраарних фаз із двома типами кристалічної ґратки.

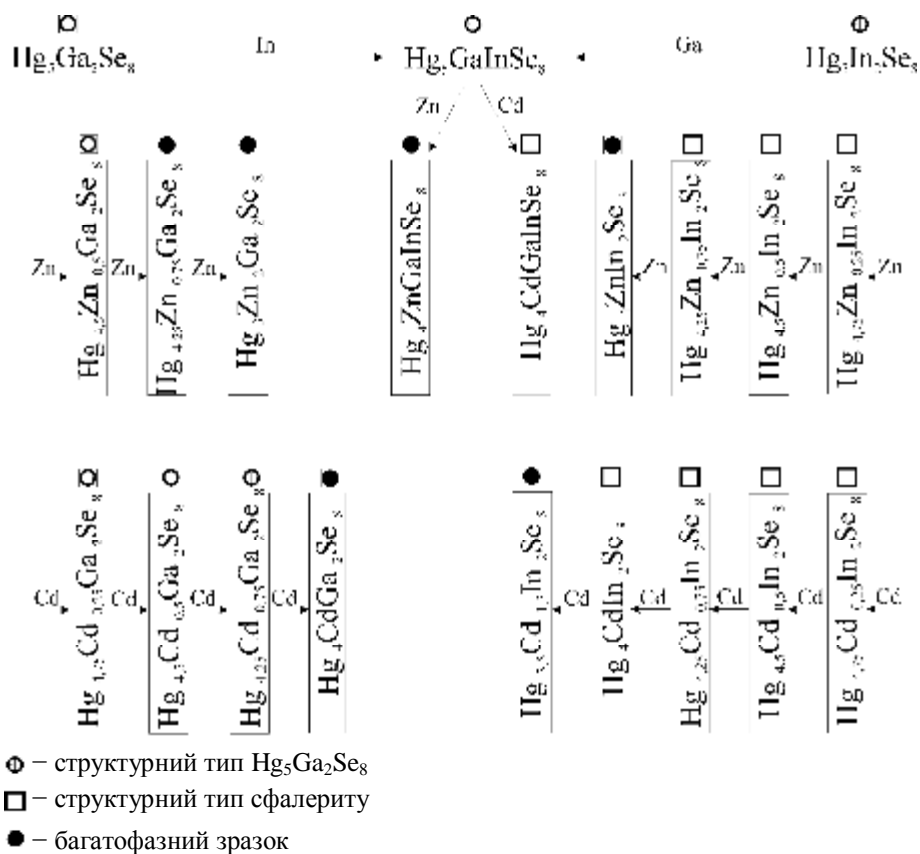


Рис. 15. Схематичне представлення заміни атомів у селеновмісних фазах  $\text{Hg}_5\text{C}^{\text{III}}_2\text{Se}_8$

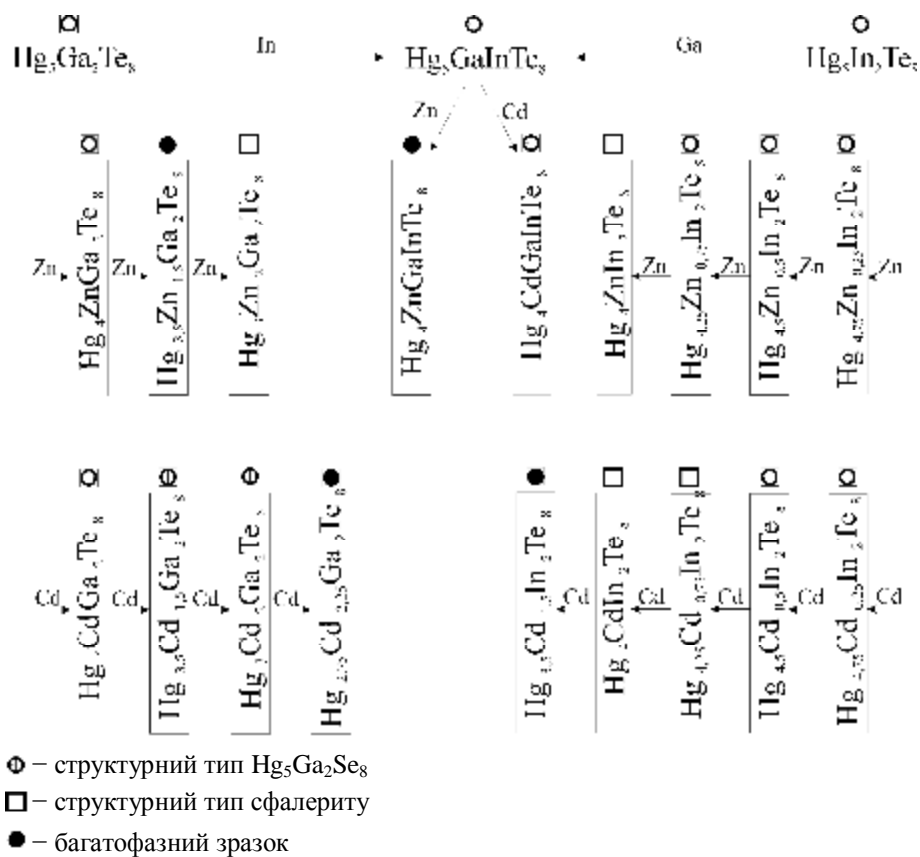


Рис. 16. Схематичне представлення заміни атомів у телуровмісних сполуках  $\text{Hg}_5\text{C}^{\text{III}}_2\text{Te}_8$

У випадку галієвмісних систем отримані фази складу  $\text{Hg}_4\text{ZnGa}_2\text{Te}_8$  та  $\text{Hg}_4\text{CdGa}_2\text{Te}_8$  кристалізуються в структурному типі  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$ , і можна стверджувати, що розчинність на основі потрійної сполуки  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Te}_8$  по перерізах  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Te}_8 - \text{Zn}(\text{Cd})_5\text{Ga}_2\text{Te}_8$  складає не менше 20 мол. %  $\text{Zn}(\text{Cd})_5\text{Ga}_2\text{Te}_8$ . Склади зразків  $\text{Hg}_4\text{ZnGa}_2\text{Se}_8$  і  $\text{Hg}_4\text{CdGa}_2\text{Se}_8$  виявилися багатофазними.

В індієвмісних системах складі зразків  $\text{Hg}_4\text{CdIn}_2\text{Se}_8$ ,  $\text{Hg}_4\text{ZnIn}_2\text{Te}_8$  та  $\text{Hg}_4\text{CdIn}_2\text{Te}_8$  кристалізуються в структурному типі сфалериту, що дає змогу віднести їх до частини твердого розчину на основі бінарного халькогеніду  $\text{HgSe}$  та  $\text{HgTe}$  квазіпотрійних систем  $\text{In}_2\text{Se}_3 - \text{ZnSe} - \text{HgSe}$  і  $\text{In}_2\text{Te}_3 - \text{ZnTe} - \text{HgTe}$ . Склад зразка  $\text{Hg}_4\text{ZnIn}_2\text{Se}_8$  виявився багатофазним.

При подальшому ускладненні зразків  $(\text{Hg}_4\text{Zn}(\text{Cd})\text{GaInSe}(\text{Te})_8)$ , що утворюються по перерізах типу  $\text{Hg}_4\text{Zn}(\text{Cd})\text{Ga}_2\text{Se}_8 - \text{Hg}_4\text{Zn}(\text{Cd})\text{In}_2\text{Se}_8$  та  $\text{Hg}_4\text{Zn}(\text{Cd})\text{Ga}_2\text{Te}_8 - \text{Hg}_4\text{Zn}(\text{Cd})\text{In}_2\text{Te}_8$  при еквімолярних співвідношеннях, показало, що в цинковмісних системах складі зразків  $\text{Hg}_4\text{ZnGaInSe}_8$  і  $\text{Hg}_4\text{ZnGaInTe}_8$  виявилися багатофазними, а в кадмієвмісних системах отримали складі зразків  $\text{Hg}_4\text{CdGaInSe}_8$  зі структурою типу сфалериту та  $\text{Hg}_4\text{CdGaInSe}_8$  зі структурою типу  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$ .

Систематизуючи всі отримані дані по складах сполук  $\text{Hg}_4\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_8$  можна відмітити, що в галієвмісних системах утворюються фази зі структурним типом  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Se}_8$ , або відповідно багатофазний склад. В індієвих системах нам вдалося отримати фази цього складу у вигляді структури сфалериту, які можна вважати частиною твердого розчину на основі бінарного халькогеніду  $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$ .

#### Література

1. Wensierski H. Ordering phenomena and demixing in the quasiternary system  $\text{Ga}_2\text{Te}_3/\text{Hg}_3\text{Te}_3/\text{In}_2\text{Te}_3$  / H. Wensierski, H. Bolwin, F. Zeppenfeld // J. Alloys Compds. – 1997. – Vol. 255. – P. 169–177.
2. Weitze D. Ordering phenomena and demixing in the quasiternary system  $\text{HgTe}/\text{CdTe}/\text{In}_2\text{Te}_3$  / D. Weitze, H. M. Schmidtke, V. Leute // J. Alloys Compds. – 1996. – Vol. 239. – P. 117–123.
3. Weitze D. The phase diagrams of the quasibinary systems  $\text{HgTe}/\text{In}_2\text{Te}_3$  and  $\text{CdTe}/\text{In}_2\text{Te}_3$  / D. Weitze, V. Leute // J. Alloys Compds. – 1996. – Vol. 236. – P. 229–235.
4. Hailing Tu. Elastic behavior under pressure of the vacancy compounds  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Te}_8$ ,  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  and  $\text{HgIn}_2\text{Te}_4$  / Tu. Hailing, G. A. Saunders, W. A. Lambson // Phys. Rev. B. – 1982. – Vol. 26. – P. 5786–5797.
5. Saunders G. A. The effect of sited lattices on the elastic constant of  $\text{Hg}_5\text{Ga}_2\text{Te}_8$  / G. A. Saunders, T. Seddon // Phys. Lett. A. – 1971. – Vol. 34. – P. 443–444.
6. Papadopoulos D. Ch. Electron microscopic and electron diffraction study of the phases in the  $\text{In}_2\text{Te}_3-\text{Hg}_3\text{Te}_3$  system / D. Ch. Papadopoulos, C. Manolikas // Mater. Res. Bull. – 2000. – Vol. 35. – P. 359–367.

Статтю подано до редколегії  
24.02.2010 р.