

УДК 544.344:546.22-24:546

**М. Ю. Мозолюк** – аспірант Волинського національного університету імені Лесі Українки;**І. Д. Олексюк** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії 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**Рентгенофазовий аналіз перерізів  $Tl_2GeS_3 - \{Zn, Cd, Hg\}S$** *Роботу виконано на кафедрі неорганічної та фізичної хімії ВНУ ім. Лесі Українки*

Методом рентгенофазового аналізу досліджено фазові рівноваги у квазіподвійних системах  $Tl_2GeS_3 - \{Zn, Cd, Hg\}S$  за 520 К. Цинк- та кадмієвімісні системи характеризуються відсутністю тетрарних фаз, а в меркурій-вмісній установлено існування проміжної тетрарної сполуки  $Tl_2HgGeS_4$ .

**Ключові слова:** талієвімісні халькогеніди, тетрарна фаза, рентгенофазовий аналіз.

**Олексюк І. Д., Мозолюк М. Ю., Піскач Л. В., Парасюк О. В. Рентгенофазовий аналіз сечених  $Tl_2GeS_3 - \{Zn, Cd, Hg\}S$ .** Методом рентгенофазового аналізу досліджено фазові рівноваги в квазіподвійних системах  $Tl_2GeS_3 - \{Zn, Cd, Hg\}S$  при 520 К. Цинк- і кадмієвмісній системі характеризуються відсутністю тетрарних фаз, а в меркурій-вмісній установлено існування проміжної тетрарної сполуки  $Tl_2HgGeS_4$ .

**Ключевые слова:** таллийсодержащиеся халькогениды, тетрарная фаза, рентгенофазовый анализ.

**Oleksevuk I. D., Mozolyuk M. Yu., Piskach L. V., Parasyuk O. V. X-Ray analysis of the  $Tl_2GeS_3 - \{Zn, Cd, Hg\}S$  Systems.** The phase equilibria of the quasi-binary systems  $Tl_2GeS_3 - \{Zn, Cd, Hg\}S$  at 520 K were investigated by X-ray phase analysis. No quaternary phases were found in the zinc and cadmium-containing systems. The intermediate quaternary compound  $Tl_2HgGeS_4$  was found.

**Key words:** thallium-containing compounds, quaternary phases, X-ray phase analysis.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Квазіпотрійні системи  $A^I_2X - B^{II}X - C^{IV}X_2$  ( $A^I - Cu, Ag$ ;  $B^{II} - Zn, Cd, Hg, Pb$ ;  $C^{IV} - Si, Ge, Sn$ ;  $X - S, Se, Te$ ) представляють інтерес у зв'язку з утворенням у них тетрарних алмазоподібних фаз  $A^I_2B^{II}C^{IV}X_4$ . Більшість із них кристалізуються у двох нецентросиметричних просторових групах  $I\bar{4}2m$  та  $Pmn2_1$ , що вказує на перспективність їх для галузей оптоелектроніки та нелінійної оптики. Порівняно недавно розпочато дослідження квазіпотрійних систем, у яких елементом  $A^I$  є Tl. Зокрема, ми наводимо результати вивчення взаємодії в системах  $Tl_2Se - HgSe - D^{IV}Se_2$  ( $D^{IV} - Si, Ge, Sn$ ) [3], характерною особливістю фізико-хімічної взаємодії яких є утворення проміжних тетрарних фаз еквімолярного складу. Відповідно до аналізу раніше досліджених систем, утворення тетрарних фаз  $A^I_2B^{II}C^{IV}X_4$  повинно проходити на перерізах  $A^I_2D^{IV}X_3 - B^{II}X$ , тому вони виступали об'єктом першочергового дослідження. У цій роботі ми представляємо результати вивчення фазових рівноваг на перерізах  $Tl_2GeS_3 - \{Zn, Cd, Hg\}S$ .

**Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** Кристало- та фізико-хімічні характеристики сполук, які виступають компонентами досліджуваних квазібінарних систем, наведено в табл. 1.

Таблиця 1

**Кристало- та фізико-хімічні характеристики сполук**

Сполука	Інтервал існування, К	ПГ	Параметри комірки, нм			Л-ра
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
<i>a</i> -ZnS	<1293	$F\bar{4}3m$	0,54109	–	–	[1]
<i>b</i> -ZnS	1293-2103	$P6_3mc$	0,3820	–	0,60260	[1]

© Мозолюк М. Ю., Олексюк І. Д., Піскач Л. В., Парасюк О. В., 2012

a-CdS	–	$F\bar{4}3m$	0,583	–	–	[1]
b-CdS	> 1713	$R\bar{6}_3mc$	0,41348	–	0,67490	[1]
a-HgS	< 618	$P3_121$	0,4146	–	0,9497	[1]
b-HgS	618–1098	$F\bar{4}3m$	0,5852	–	–	[1]
Tl <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	763	$P-1$	0,6702	0,6748	0,8446	[4]
$\alpha = 90,38^\circ; \beta = 111,63^\circ; \gamma = 113,29^\circ$						

**Матеріали та методи.** Для дослідження фазових рівноваг у квазіподвійних системах Tl<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> – {Zn, Cd, Hg}S було синтезовано по десять зразків у кожній. Як вихідні компоненти для виготовлення сплавів досліджуваних систем використовували прості речовини Tl, Ge, Zn, Cd, S і попередньо отриманий HgS (усі чистотою не менше 99,99 мас. %). Синтез зразків проводили одотемпературним методом у вакуумованих кварцових ампулах. Сплави спочатку нагрівали до 670 К зі швидкістю 30 К/год, за якої витримували впродовж доби (для зв'язування сірки), а потім до 1220 К. За цієї температури розплави витримували впродовж 6 год, охолоджували зі швидкістю 20 К/год до 520 К та витримували впродовж 250 год. Процес синтезу завершувався гартуванням ампул зі сплавами в холодній воді.

Рентгенодифракційні спектри відбиттів одержували на дифрактометрі ДРОН 4-13 з Ni-фільтром із використанням CuK<sub>α</sub>-випромінювання ( $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  кроком лічильника  $0,05^\circ$  та часом експозиції 2 с у точці). Обробку даних здійснювали за допомогою пакетів програм PDWin2.

**Вклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Найбільш типові рентгенівські дифракційні картини зразків перерізів Tl<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>–{Zn, Cd, Hg}S представлені на рис. 1–3. Результати рентгенофазового аналізу сплавів складу Tl<sub>2</sub>B<sup>II</sup>GeS<sub>4</sub> узагальнені в табл. 2.

Таблиця 2

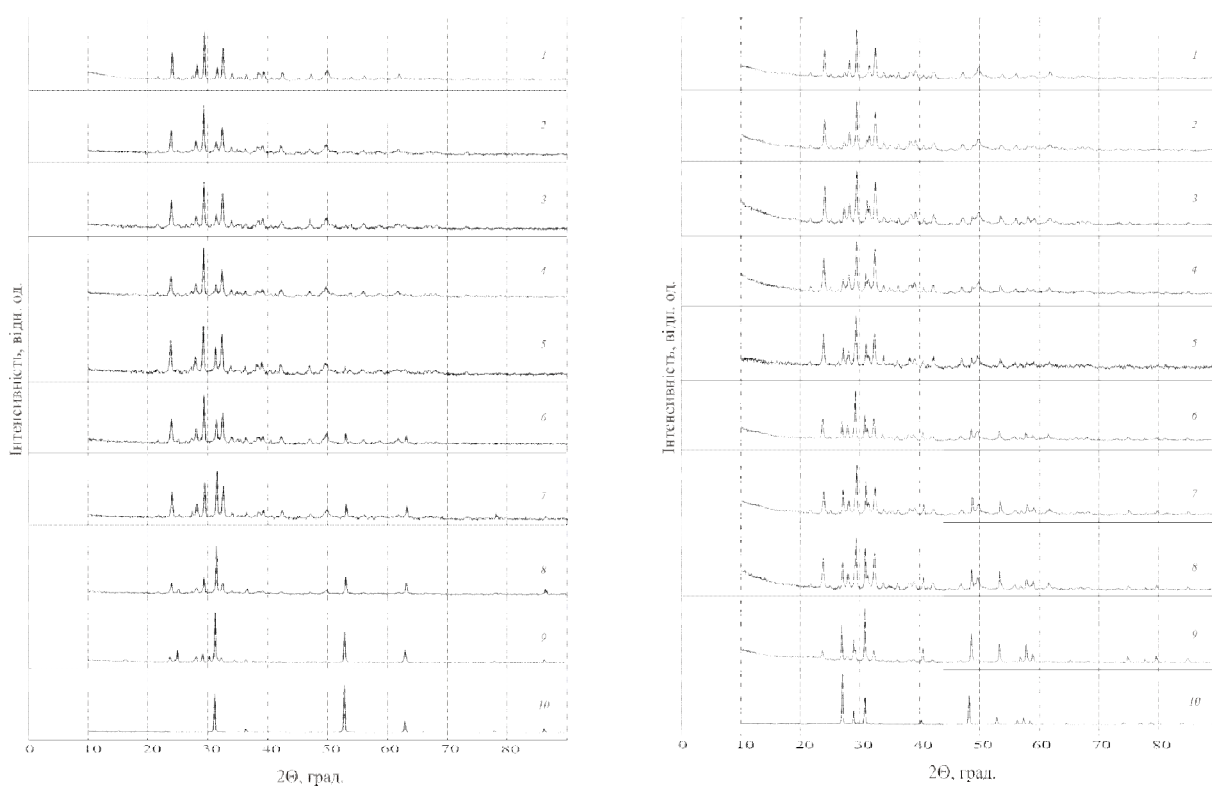
Результати фазового аналізу сплавів складу Tl<sub>2</sub>B<sup>II</sup>GeS<sub>4</sub>

Сплав	Кількість фаз	Фаза I	Фаза II	Фаза III
Tl <sub>2</sub> ZnGeS <sub>4</sub>	2	–	Tl <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	ZnS
Tl <sub>2</sub> CdGeS <sub>4</sub>	2	–	Tl <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	CdS
Tl <sub>2</sub> HgGeS <sub>4</sub>	1	Tl <sub>2</sub> HgGeS <sub>4</sub>	–	–

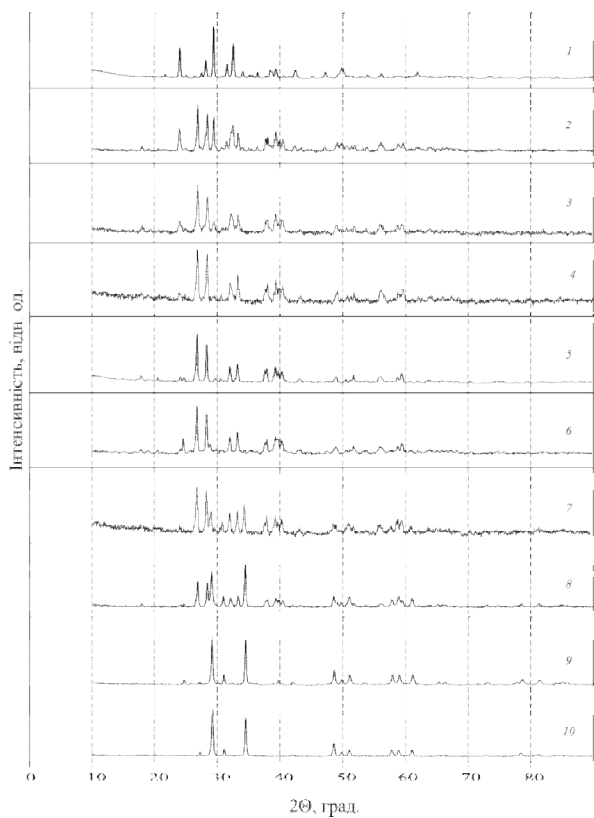
Отож виявлено лише одну сполуку, склад якої відповідає цій формулі.

Дифрактограми сплавів перерізів Tl<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>–{Zn, Cd}S 5–9 та 3–9, відповідно, показують суміш двох наборів дифракційних піків, які належать компонентам системи й інтенсивність яких закономірно змінюється зі зміною їхнього вмісту (рис. 1; а, б). Дифрактограми інших сплавів містять по дві фази, які відповідають {Zn, Cd}S і Tl<sub>2</sub>D<sup>IV</sup>S<sub>3</sub>, а це засвідчує, що перерізи, утворені цими фазами, принаймні за температури відпалу є квазібінарними.

Дифрактограми 1, 5, 10 для системи Tl<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>–HgS (рис. 2), відповідають вихідним та тетрарній сполукам. Дифрактограми проміжних сплавів 2–4, 6–9 показують суміш двох наборів дифракційних піків, які належать компонентам системи та інтенсивність яких також закономірно змінюється зі зміною їхнього вмісту.



**а** **б**  
**Рис. 1.** Рентгенодифракційна картина сплавів систем  $Ti_2GeS_3-ZnS$  (а)  
та  $Ti_2GeS_3-CdS$  (б), відпалених при 520 К (склади подано в мол. % ZnS та CdS):  
1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 80; 9 – 90; 10 – 100



**Рис. 2.** Рентгенодифракційна картина сплавів  
системи  $Ti_2GeS_3-HgS$  відпалених при 520 К (склади  
подано в мол. % HgS): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40;  
5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 80; 9 – 90; 10 – 100

**Висновок.** За результатами рентгенофазового аналізу сплавів перерізів  $Tl_2GeS_3-\{Zn, Cd, Hg\}S$  встановлено, що за температури відпалу сполука еквімолярного складу утворюється лише при  $V^{II} = Hg$ .

*Список використаної літератури*

1. Абрикосов Н. Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Бакина, Л. В. Порецкая и др. – М. : Наука, 1975. – 219 с.
2. Mozolyuk M. Yu. Physico-chemical interaction in the  $Tl_2Se-HgSe-D^{IV}Se_2$  systems (D<sup>IV</sup> – Si, Sn) / M. Yu. Mozolyuk, L. V. Piskach, A. O. Fedorchuk, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk // Mater. Res. Bul. (in press).
3. Mozolyuk M. Yu. The  $Tl_2Se-HgSe-GeSe_2$  system and the crystal structure of  $Tl_2HgGeSe_4$  / M. Yu. Mozolyuk, L. V. Piskach, A. O. Fedorchuk, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk // Mater. Res. Bul. (in preparation).
4. Moon-Seog Jin. Temperature Dependence of the Optical Energy Gap of a  $Tl_2GeS_3$  Single Crystal / Moon-Seog Jin // J. Korean Phys. Society. – 2006. – V. 48. – № 4. – P. 681–684.

Стаття надійшла до редколегії  
12.04.2012 р.