

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

ЖУРНАЛ  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

12

---

МОСКВА • 1984

УДК 546.541.12.017+546.548.55+546.33'86'22'+543.5.51

СТАРОСТА В. И., ЛАЗАРЕВ В. Б., ПЕРЕШ Е. Ю.,  
МУДРЫЙ В. В.ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ  
СИСТЕМЫ  $Tl_2S - GeS_2$ 

Методами ДТА, РФА и микроструктурного анализа исследованы фазовые равновесия в системе  $Tl_2S - GeS_2$ . Изучены области гомогенности двух конгруэнтно плавящихся соединений —  $Tl_2GeS_3$  (763 К) и  $Tl_2Ge_2S_5$  (868 К). Выращены их монокристаллы, на которых исследованы некоторые физико-химические и физические свойства, установлена их термическая устойчивость на воздухе. Осуществлен масс-спектрометрический анализ соединения  $Tl_2Ge_2S_5$ .

Рассмотрены некоторые закономерности образования, изменения величины и характера плавления соединений систем  $Tl_2S(Se) - A^{IV}(S, Se)_2$ , где  $A^{IV} - Si, Ge, Sn$ , при переходе  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$  и  $S \rightarrow Se$ .

Диаграмма состояния системы  $Tl_2S - GeS_2$  описана в [1]. Отмечено образование трех промежуточных фаз:  $Tl_4GeS_4$  и  $Tl_2GeS_3$  (плавятся конгруэнтно) и  $Tl_2Ge_2S_5$ , которая образуется по перитектической реакции. Структура соединения  $Tl_2Ge_2S_5$  представлена в [2]. Показано, что оно кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа  $C2/c$ , параметры решетки:  $a=1,4967$ ;  $b=1,4980$ ;  $c=0,8812$  нм;  $\beta=106,98^\circ$ ,  $Z=4$ . Соединение  $Tl_2GeS_3$ , по данным [3], относится к триклинной сингонии, пространственная группа  $P\bar{1}$ , параметры решетки:  $a=0,6717$ ;  $b=0,6749$ ;  $c=0,8448$  нм;  $\alpha=90,28$ ;  $\beta=111,47$ ;  $\gamma=113,21^\circ$ ;  $Z=1$ .

Диаграммы состояния систем  $Tl_2S(Se) - SiS_2(Se_2)$  представлены в [4].

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых равновесий системы  $Tl_2S - GeS_2$ , определению области гомогенности, выращиванию и исследованию свойств монокристаллов соединений  $Tl_2GeS_3$  и  $Tl_2Ge_2S_5$ , а также рассмотрению некоторых закономерностей образования, изменения величины и характера плавления соединений систем  $Tl_2S(Se) - A^{IV}(S, Se)_2$ , где  $A^{IV} - Si, Ge, Sn$  при переходе  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$  и  $S \rightarrow Se$ .

Фазовые равновесия исследовали методами дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного анализов, а область гомогенности соединений — методом количественного дифференциального термического (КДТА), микроструктурного анализов и измерением микротвердости. Методика применяемых исследований описана в работах [4, 5]. Дифрактограммы бинарных и тройных сульфидов снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в  $CuK_\alpha$ -излучении (монохроматор LiF).

Во всем концентрационном интервале синтезировали 24 сплава. Ступенчатый отжиг сплавов проводили при температурах ниже эвтектических горизонталей на 50–70 К в течение 980 ч. На основе полученных данных ДТА, РФА (табл. 1) и микроструктурного анализа построена диаграмма состояния системы  $Tl_2S - GeS_2$ , которая приведена на рис. 1. Как видим, в системе образуются три конгруэнтно плавящихся соединения:  $Tl_4GeS_4$  (677 К),  $Tl_2GeS_3$  (763 К) и  $Tl_2Ge_2S_5$  (868 К). Эвтектические превращения частных диаграмм состояния происходят при 648, 644, 748 и 848 К. Пять наблюдаемых ветвей кристаллизации пересекаются в эвтектических точках: 25, 43, 55 и 73 мол. %  $GeS_2$ . Представленная диаграмма состояния по

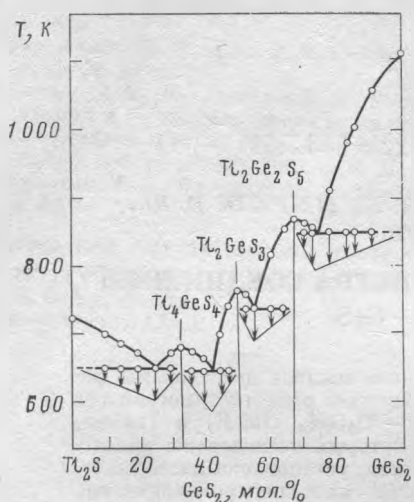


Рис. 1

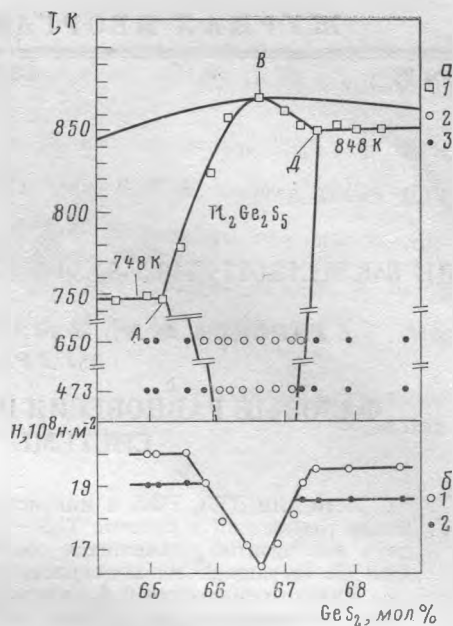


Рис. 2

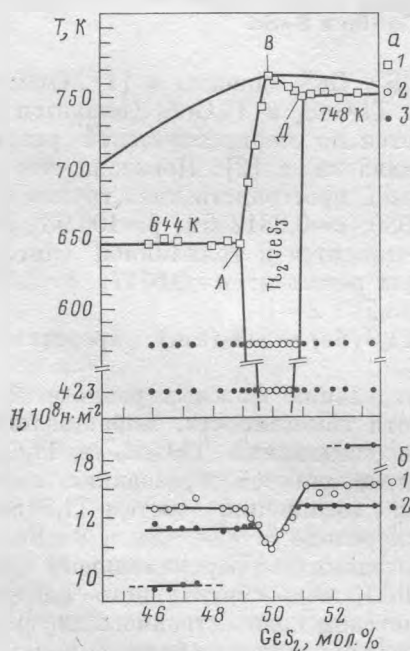


Рис. 3

Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $Tl_2S - GeS_2$

Рис. 2. Область гомогенности соединения  $Tl_2Ge_2S_5$ : а - 1 - результаты КДТА; 2, 3 - результаты микроструктурного анализа (2 - однофазные сплавы; 3 - двухфазные сплавы); б - микротвердость сплавов изотермических сечений при 650 (1) и 473 К (2)

Рис. 3. Область гомогенности соединения  $Tl_2GeS_3$ : а - 1 - результаты КДТА; 2, 3 - результаты микроструктурного анализа (2 - однофазные сплавы; 3 - двухфазные сплавы); б - микротвердость сплавов изотермических сечений при 573 (1) и 423 К (2)

характеру образования и температурам плавления соединений  $Tl_4GeS_4$  и  $Tl_2GeS_3$  согласуется с [1], однако отличается относительно соединения  $Tl_2Ge_2S_5$ . Это отличие касается характера плавления  $Tl_2Ge_2S_5$ . Обнаружено значительное переохлаждение расплава этого соединения (температура плавления  $Tl_2Ge_2S_5$  составляет 868 К, а кристаллизации находится в пределах 713–720 К).

Для исследования области гомогенности соединения  $Tl_2Ge_2S_5$  синтезировали и исследовали методом КДТА 22 сплава в интервале концентраций 63–71 мол. %  $GeS_2$ . Кроме этого, проведены микроструктурные исследования и измерения микротвердости 28 сплавов двух изотермических сечений при 650 и 473 К. Микродиаграмма в области существования соедине-

Таблица 1

Значения межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов на дифрактограммах бинарных составляющих сульфидов и тройных соединений

<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %
<b>Tl<sub>2</sub>S</b>							
		0,317	100	0,259	3	0,1989	25
		0,294	55	0,253	5	0,1766	15
0,60	3	0,285	40	0,236	3	0,1713	20
0,43	1	0,274	35	0,221	2		
0,35	3	0,267	65	0,214	5		
0,344	5	0,253	55	0,202	15	<b>GeS<sub>2</sub></b>	
0,304	100	0,218	25	0,1919	2	0,57	100
0,271	2	0,213	20	0,1886	3	0,54	60
0,229	10	0,206	25	0,1818	5	0,39	1
0,202	10	0,1905	25	0,1741	3	0,323	3
0,1972	1	0,1711	10	0,1663	15	0,310	3
0,1913	2					0,286	3
0,1829	1	<b>Tl<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub></b>		<b>Tl<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>5</sub></b>		0,269	3
0,1788	2					0,246	3
0,1749	10	0,51	2	0,42	100	0,211	6
0,1683	3	0,40	5	0,36	50	0,204	2
		0,348	5	0,347	50	0,1947	2
<b>Tl<sub>1</sub>GeS<sub>4</sub></b>							
		0,333	100	0,298	30	0,1905	10
		0,313	10	0,280	30	0,1794	5
0,62	20	0,303	5	0,273	35	0,1777	5
0,40	25	0,290	5	0,259	10		
0,36	65	0,282	3	0,246	15		
0,35	90	0,278	5	0,211	100		
0,334	20						

Таблица 2

Некоторые свойства монокристаллов Tl<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> и Tl<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>5</sub>

Состав	<i>d</i> , кг·м <sup>-3</sup>	$\rho$ , Ом·м (298 К)	Область прозрачности, мкм	$\Delta E_0$ , Дж·10 <sup>-19</sup>
Tl <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	597	5·10 <sup>9</sup>	0,53+17,0	3,63
Tl <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	502	7·10 <sup>11</sup>	0,47+22,0	4,05

ния Tl<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>5</sub> представлена на рис. 2, а. Максимум на микродиаграмме (точка B) соответствует стехиометрическому составу. Соотношение взаимодействующих компонентов в точке A отвечает составу (Tl<sub>2</sub>S)<sub>0,347</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>0,653</sub>, а в точке D — (Tl<sub>2</sub>S)<sub>0,325</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>0,675</sub>. С понижением температуры область гомогенности сужается, на что указывает характер наклона линий сольвуса, и при 473 К она ограничивается составами (Tl<sub>2</sub>S)<sub>0,341</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>0,659</sub> и (Tl<sub>2</sub>S)<sub>0,3275</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>0,6725</sub>. Результаты измерения микротвердости сплавов приведены на рис. 2, б. Эти данные подтверждают микроструктурные исследования. В области твердых растворов наблюдается уменьшение микротвердости сплавов твердого раствора, причем минимальное значение соответствует стехиометрическому составу.

Микродиаграмма в области соединения Tl<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> приведена на рис. 3, а. Со стороны соединения Tl<sub>1</sub>GeS<sub>4</sub> область гомогенности ограничена составами: (Tl<sub>2</sub>S)<sub>0,510</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>0,490</sub> (644 К, точка A), а со стороны Tl<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>5</sub> — (Tl<sub>2</sub>S)<sub>0,488</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>0,512</sub> (748 К, точка D). Как и в предыдущем случае, максимум на представленной микродиаграмме совпадает со стехиометрическим составом (точка B). Два исследованных изотермических сечения при 573 и 423 К показывают, что границы твердого раствора сужаются с понижением температуры и при 423 К отвечают составам: (Tl<sub>2</sub>S)<sub>0,505</sub>·(GeS<sub>2</sub>)<sub>0,495</sub> и (Tl<sub>2</sub>S)<sub>0,490</sub>(GeS<sub>2</sub>)<sub>0,510</sub>. Значения микротвердости сплавов приведены на рис. 3, б. По аналогии с соединением Tl<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>5</sub> минимальное значение микротвердости в области твердых растворов соответствует стехиометрическому составу Tl<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>.

Исследование фазовых равновесий в системе Tl<sub>2</sub>S — GeS<sub>2</sub> позволило выбрать метод и оптимальные составы исходной шихты для выращивания монокристаллов образующихся соединений. Рост монокристаллов осу-

ществляли методом Бриджмена — Стокбаргера в кварцевых ампулах специальной формы. Подбор режимов выращивания проводили с учетом значительного переохлаждения расплавов исследуемых соединений. Были получены монокристаллы соединений  $Tl_2GeS_3$  и  $Tl_2Ge_2S_5$  длиной 0,035—0,04 м, диаметром 0,022—0,03 м.

На этих монокристаллах исследованы некоторые физико-химические, электрофизические и оптические свойства, которые приведены в табл. 2.

Устойчивость соединений  $Tl_4GeS_4$ ,  $Tl_2GeS_3$  и  $Tl_2Ge_2S_5$  к нагреванию на воздухе исследовали термогравиметрическим методом на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдей. Измерения проводили на порошках. Скорость нагрева составляла  $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Из полученных дериватограмм следует, что взаимодействие образцов с кислородом воздуха начинается при 493, 513 и 603 К для  $Tl_4GeS_4$ ,  $Tl_2GeS_3$  и  $Tl_2Ge_2S_5$  соответственно.

Таблица 3

Масс-спектр ПД

$T_{эм}, \text{K}$	$m/e$	Ион	$T_{эм}, \text{K}$	$m/e$	Ион
$\approx 423$	283	$Ge_3S_2^+$	$\approx 773$	618	$Tl_2Ge_2S_2^+$
$\approx 573$	73	$Ge^+$		650	$Tl_2Ge_2S_3^+$
	169	$GeS_3^+$		787	$Tl_2Ge_3S_5^+$
	192	$(Ge_2+C_2H_5OH)^+$		204	$Tl^+$
	283	$Ge_3S_2^+$		440	$Tl_2S^+$
$\approx 673$	204	$Tl^+$		618	$Tl_2Ge_2S_2^+$
	283	$Ge_3S_2^+$	650	$Tl_2Ge_2S_3^+$	

На кривых ТГ для всех соединений уменьшение массы начинается при указанных выше температурах.

Проведено также исследование масс-спектров соединения  $Tl_2Ge_2S_5$  на полевом масс-спектрометре. В качестве эмиттеров полевых ионов использовали вольфрамую ниточку диаметром  $10^{-5}$  м, на которой были осаждены золотые микродендриты. Нагрев нити производили пропусканием через нее постоянного тока, температуру определяли по градуировочной кривой, полученной в специальных экспериментах по установлению температуры эмиттера [6].

Полученные масс-спектры полевой десорбции (ПД) представлены в табл. 3. Как видно из таблицы, при сравнительно низких температурах эмиттера образуются соединения германия и серы, а также германия с растворителем (этиловый спирт), что, вообще говоря, часто отмечается в масс-спектрах ПД. При повышении температуры соединения германия с растворителем распадаются и в масс-спектрах обнаруживаются только фрагменты исходного вещества.

При высоких температурах наиболее интенсивным является пик ионов  $Tl^+$ . Это объясняется малой величиной потенциала ионизации ( $9,76 \cdot 10^{-19}$  Дж). Однако появление ионов  $Tl^+$  только при высоких температурах эмиттера говорит о большой прочности связи  $Tl-S$  в соединении  $Tl_2Ge_2S_5$ . Ионы  $Ge^+$  появляются при меньших температурах, хотя потенциал ионизации выше ( $12,64 \cdot 10^{-19}$  Дж). Это говорит о том, что связь  $Ge-S$  в соединении  $Tl_2Ge_2S_5$  является менее прочной, чем связь  $Tl-S$  (об этом же говорит и наличие ионов  $(Ge_2+C_2H_5OH)^+$  с массой 192 а.е.м. при  $T_{эм} \approx 573 \text{ K}$ ).

Характерной особенностью масс-спектра является наличие в нем ионов  $Tl_2Ge_2S_5^+$  (787 а.е.м.), образование которых обусловлено сравнительно слабой связью германия с соседями в соединении  $Tl_2Ge_2S_5$ .

Представляет определенный интерес установление некоторых закономерностей образования и изменения характера плавления соединений систем  $Tl_2S(\text{Se}) - A^{IV}(\text{S}, \text{Se})_2$ , где  $A^{IV} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ . Прежде всего отметим, что каждая из рассматриваемых систем с общим анионом ( $S^{2-}$  или  $Se^{2-}$ ) включает два катиона в соответствующей подрешетке, которые значительно различаются по их поляризующей способности. Этими катионами

являются:  $Tl^{+}(0,45)$ ,  $Si^{4+}(1,88)$ ,  $Ge^{4+}(1,91)$ ,  $Sn^{4+}(1,71)$ . В скобках указаны величины поляризующих потенциалов. Значительная разница в поляризационной способности  $Tl^{+}$ , с одной стороны, и  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ , с другой, при общем анионе говорит о том, что рассматриваемые системы должны быть склонными к образованию тройных халькогенидных соединений. В табл. 4 на основе полученных нами, а также описанных в литературе данных, приведены соответствующие системы и соотношения в них бинарных халькогенидов с указанием величины и характера плавления образующихся соединений в направлении  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$  и  $S \rightarrow Se$ . Как видим, в рассматриваемых системах наиболее характерным является образование соединений составов 1:1 и 2:1 с конгруэнтным характером плавления. Для соединений состава 1:2 в серосодержащих системах уве-

Таблица 4

Образование, температуры и характер плавления соединений в системах  $Tl_2S(Se) - A^{IV}(Si, Ge, Sn)(S, Se)_2$  (К – плавится конгруэнтно, И – плавится инконгруэнтно, РТФ – разлагается в твердой фазе)

Система	Соотношение бинарных халькогенидов		
	1:1	2:1	1:2
$Tl_2S - SiS_2$ [4]	853 (К)	700 (К)	925 (К)
$Tl_2S - GeS_2$	763 (К)	677 (К)	868 (К)
$Tl_2S - SnS_2$ [7]	698 (К)	738 (К)	733 (И)
$Tl_2Se - SiSe_2$ [4]	833 (К)	657 (К)	?
$Tl_2Se - GeSe_2$ [8]	710 (К)	650 (К)	770 (К)
$Tl_2Se - SnSe_2$	735 (К)	718 (К)	732 (И) 655 (РТФ)

личение металлической составляющей химической связи в направлении  $Si \rightarrow Sn$  приводит к изменению характера плавления, а именно: конгруэнтный для соединений  $Tl_2Si_2S_5$ ,  $Tl_2Ge_2S_5$  и инконгруэнтный для  $Tl_2Sn_2S_5$ . Указанные изменения металлической составляющей химической связи, по-видимому, являются одной из причин того, что соединение  $Tl_2Ge_2Se_5$  плавится конгруэнтно, а  $Tl_2Sn_2Se_5$  – инконгруэнтно и претерпевает затем твердофазное разложение. Исходя из этого, весьма вероятным представляется существование в системе  $Tl_2Se - SiSe_2$  соединения состава  $Tl_2Si_2Se_5$  с конгруэнтным характером плавления. К сожалению, экспериментально подтвердить высказанное предположение трудно, ввиду большой гигроскопичности сплавов в области существования этого соединения [4].

Рассмотрим изменения температуры плавления однотипных соединений с конгруэнтным характером плавления при переходе  $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ . Для соединений  $Tl_2(Si, Ge, Sn)S_3$  в указанном направлении значения температуры плавления уменьшаются. В то время как для соединений  $Tl_4(Si, Ge, Sn)S_4$ ,  $Tl_4(Si, Ge, Sn)Se_4$  и  $Tl_2(Si, Ge, Sn)Se_3$  наблюдается весьма своеобразная закономерность: от силициевых соединений к германиевым она уменьшается, а затем снова возрастает у оловянных соединений. Это объясняется, по-видимому, явлением вторичной периодичности, которое мы наблюдали не только для рассматриваемой группы соединений, но и целого класса сложных галогенидных соединений на основе элементов главной подгруппы четвертой группы периодической системы химических элементов.

Следует также отметить увеличение абсолютных значений температуры плавления для подавляющего количества однотипных соединений при переходе  $Se \rightarrow S$ , что можно отнести за счет увеличения в указанном направлении ковалентной составляющей химической связи.

Авторы выражают большую благодарность сотрудникам Института физической химии им. Писаржевского Л. В. АН УССР – Королю Э. Н., Головатому В. Г., Шабельникову В. П. за помощь в съемке и интерпретации масс-спектров полевой десорбции.

### Литература

1. Кулиева Н. А., Бабанлы М. Б. Ж. неорган. материалы, 1981, т. 17, № 3, с. 421.
2. Eulenberger G. Acta crystallogr., 1976, В. В32, № 11, S. 3059.
3. Eulenberger G. Acta crystallogr., 1978, В. В34, № 8, S. 2614.
4. Лазарев В. Б., Переш Е. Ю., Староста В. И. Ж. неорган. химии, 1983, т. 28, № 8, с. 2097.
5. Ворошилов Ю. В., Киш З. З., Семрад Е. Е., Ткаченко В. И. Ж. неорган. химии, 1980, т. 25, № 10, с. 2611.
6. Король Э. Н., Покровский В. А., Головатый В. Г. В сб.: Кинетическая масс-спектро-скопия и ее аналитические применения. М.: Наука, 1979, с. 236.
7. Али Аларик Готук. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Баку: Азерб. гос. ун-тет им. Кирова С. М., 1978. 18 с.
8. Кулиева Н. А., Бабанлы М. Б., Саттар-Заде И. С. Докл. АН АзССР, 1982, т. 37, № 5, с. 56.

Ужгородский государственный университет  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
18.XII.1983