

УДК 548.3:544.344

¹Цісар О.В., асп.; ²Бабіжецький В.С., к.х.н., ²Левицький В.О., к.х.н., ¹Піскач Л.В., к.х.н., доц.; ¹Парасюк О.В., к.х.н., доц.; ¹Олексеюк І.Д., д.х.н., проф.; ²Мозолук М.Ю., к.х.н.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$

¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна.

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 м. Львів, Україна; e-mail: oksana_tsisar@i.ua

Основою для одержання матеріалів з заданими характеристиками є вивчення фазових рівноваг багатокомпонентних систем, встановлення кристалічної структури сполук, які в них утворюються та умов їх синтезу, комплексне дослідження властивостей отриманих сплавів. Важливими в цьому аспекті є дослідження фізико-хімічної взаємодії у нових системах $Tl_2X-Ga(In)_2X_3-Si(Ge, Sn)X_2$, де $X - S, Se$. Ці системи представляють інтерес через наявність тернарних сполук типу $TlC^{III}X_2$ та $Tl_2D^{IV}X_3$. Сполуки $TlC^{III}X_2$ відносяться до шаруватих напівпровідників-сегнетоелектриків, які виявляють цікаві фізичні властивості. Зокрема, шарувата структура призводить до сильної анізотропії ряду характеристик цих сполук. Також для них характерна наявність фазових переходів [1]. На основі сполук $TlC^{III}X_2$ відоме створення малоінерційних фоторезисторів, детекторів рентгенівського випромінювання, оптичних аналізаторів, приймачів видимої та ІЧ областей спектру тощо [2, 3]. Сполуки $Tl_2D^{IV}X_3$ завдяки ацентричності їх структури перспективні для застосування в пристроях нелінійної оптики. Для них характерні області прозорості у видимій та інфрачервоній областях електромагнітного спектру, великі показники заломлення, фотопровідність, здатність до поляризації [4].

В системах $Tl_2X-Ga(In)_2X_3-Si(Ge, Sn)X_2$ на перерізах $TlC^{III}X_2-D^{IV}X_2$ відоме утворення тетраарних фаз $TlC^{III}D^{IV}X_4$, $TlC^{III}D^{IV}_2X_6$ і $TlC^{III}D^{IV}_3X_8$ [5-10]. Зокрема, автори [5] синтезом із бінарних та елементарних компонентів отримали ряд сполук складу $TlC^{III}D^{IV}_4S_4$: $TlInSi_4S_4$, $TlInGe_4S_4$, $TlGaSi_4S_4$, $TlGaGe_4S_4$. Ці сульфідні криста-

лізуються в ромбічній сингонії (ПГ $Pbnm$). Пізніші дослідження сполуки $TlInGe_4S_4$ вказують на наявність двох модифікацій: кубічної (ПГ $Pa\bar{3}$) і орторомбічної (ПГ $Pnma$) [6]. На перерізах $TlC^{III}X_2-D^{IV}X_2$ була виявлена серія сполук іншого складу $TlC^{III}D^{IV}_2X_6$ ($TlInGe_2Se_6$ [7], $TlInGe_2S_6$ [8], $TlGaSn_2Se_6$ [9]), які кристалізуються в тригональній сингонії у структурному типі $TlInGe_2Se_6$ (ПГ $R\bar{3}$). Крім того, в системі $TlInS_2-GeS_2$ виявлена сполука складу $TlInGe_3S_8$, яка кристалізується у просторовій групі $P2_1/a$ [10].

Дана робота присвячена дослідженню фазових рівноваг в квазіпотрійній системі $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$ і є одним із етапів систематичного вивчення взаємодії компонентів і кристалічної структури сполук в системах $Tl_2X-Ga(In)_2X_3-Si(Ge, Sn)X_2$, де $X - S, Se$.

Бінарні сполуки Tl_2S , Ga_2S_3 , GeS_2 мають конгруентний характер плавлення, при температурах 723 К [11], 1393 К [12] та 1123 К [13] відповідно і можуть бути вихідними компонентами квазіпотрійної системи. Відомості про кристалохімічні характеристики бінарних сполук наведено у табл. 1.

У системі $Tl_2S-Ga_2S_3$ утворюється сполука $TlGaS_2$, яка плавиться конгруентно при 1165 К. В області збагаченій Tl_2S за перитектичною реакцією $L+TlGaS_2 \leftrightarrow Tl_7Ga_3S_8$ при 663 К утворюється сполука $Tl_7Ga_3S_8$, структура якої не встановлена [18]. Рентгенографічний аналіз сполуки $TlGaS_2$ вказує на її належність до моноклінної (ПГ $C2/c$, $a = 1,0299$, $b = 1,0284$, $c = 1,5175$ нм, $\beta = 99,603^\circ$) [19] або тетрагональної (ПГ $I4/mct$, $a = 0,7290$, $c = 2,9900$ нм) сингонії [20]. Згідно наших досліджень, в системі утворюється ще одна тернарна сполука

$Tl_2Ga_{20}S_{31}$ за перитектичною реакцією $L+Ga_2S_3 \leftrightarrow Tl_2Ga_{20}S_{31}$ при 1240 К. Рентгено-структурним методом порошку встановлено,

що ця сполука кристалізується в структурному типі $MgAgAs$, (ПГ $F-43m$, $a = 0,52000(1)$ нм) [21].

Таблиця 1. Кристалохімічні параметри бінарних сполук системи $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$

Сполука	ПГ	Періоди ґратки, нм			Література
		a	b	c	
Tl_2S	$R3$	1,220	–	1,827	[14]
$\alpha-GeS_2$	$P2_1/c$	0,6720	1,6101	1,1436	[15]
		$\beta=90,88^\circ$			
$\beta-GeS_2$	Pc	0,6875	2,255	0,6809	[16]
		$\beta=120,45^\circ$			
$\alpha-Ga_2S_3$	Cc	0.11107	0.6395	0.7021	[17]
		$\beta=121,17^\circ$			
$\beta-Ga_2S_3$	$P6_3mc$	0,3678	–	0,6018	[11]
$\gamma-Ga_2S_3$	$F-43m$	0,517	–	–	[11]

Система Tl_2S-GeS_2 вивчалася в роботах [22, 23]. Встановлено утворення сполук Tl_4GeS_4 (ПГ Cc , $a = 1,2501$, $b = 1,1248$, $c = 0,7608$ нм; $\beta = 112,21^\circ$ [24]), Tl_2GeS_3 (ПГ $P-1$, $a = 0,6702$, $b = 0,6748$, $c = 0,8446$ нм; $\alpha = 90,38$, $\beta = 111,63$, $\gamma = 113,29^\circ$ [25]) і $Tl_2Ge_2S_5$ (ПГ $C2/c$, $a = 1,5602$, $b = 1,5549$, $c = 0,9052$ нм; $\beta = 107,10^\circ$ [26]), які плавляться конгруентно при 677 К, 763 К і 868 К відповідно.

Діаграма стану системи $Ga_2S_3-GeS_2$ евтектичного типу. В ній встановлено утворення твердих розчинів на основі ВТ та НТ модифікацій сполуки Ga_2S_3 . Протяжність твердих розчинів на основі ВТ модифікації Ga_2S_3 досягає 33 мол. % GeS_2 , на основі НТ модифікації при температурі відпалу 720 К не перевищує 4 мол. % GeS_2 [27, 28].

Експериментальна частина

Для дослідження фазових рівноваг в системі $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$ виготовлено 106 сплавів. Для одержання сплавів використовували високочисті прості речовини талій, германій, галій та сульфур (вміст основного компонента більший, ніж 99,9 ваг. %) Зразки сплавили у вакуумованих до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па кварцових ампулах. Синтез проводили в печі шахтного типу.

Ампули спочатку нагрівали до 670 К зі швидкістю 30 К/год, при якій витримували впродовж доби (для зв'язування сірки), а

потім до 1220 К. При максимальній температурі розплави витримували 5 год. Охолоджували зразки з швидкістю 10-20 К/год. Гомогенізаційний відпал проводили при 520 К протягом 240 год. Після відпалу ампули зі зразками загартовували до кімнатної температури на повітрі.

Дослідження одержаних зразків проводили диференційно-термічним (ДТА) та рентгенофазовим (РФА) аналізами. ДТА проводили на дериватографі системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, з використанням Pt/Pt-Rh термопари. Нагрів печі здійснювали зі швидкістю 10 К/хв, охолодження – в інерційному режимі. Порошкограми зразків отримували на дифрактометрі ДРОН-4-13 з використанням CuK_α -випромінювання, реєстрація проводилася у межах 2θ 10-80° з кроком лічильника 0,05° та часом збору інформації 5 с у точці.

У системі $Tl_2S-GeS_2-Ga_2S_3$ було побудовано два політермічні перерізи квазібінарних систем. Діаграма стану системи $TlGaS_2-Tl_2GeS_3$ (рис. 1.) евтектичного типу (V тип класифікації Розебома). Ліквідус складається з двох ділянок, які відповідають кристалізації твердих розчинів на основі Tl_2GeS_3 і $TlGaS_2$. Солідус представлений відповідними граничними твердими розчинами на основі компонентів перерізу вище температури нонваріантного процесу та евтектичною лінією процесу $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ (α , β – тверді розчини на основі

Tl_2GeS_3 і $TlGaS_2$) з координатами евтектичної точки 75 мол. % Tl_2GeS_3 при 632 К. Область гомогенності на основі Tl_2GeS_3 становить

~87–100 мол. % Tl_2GeS_3 , а на основі $TlGaS_2$ – 0–~6 мол. % Tl_2GeS_3 при 520 К.

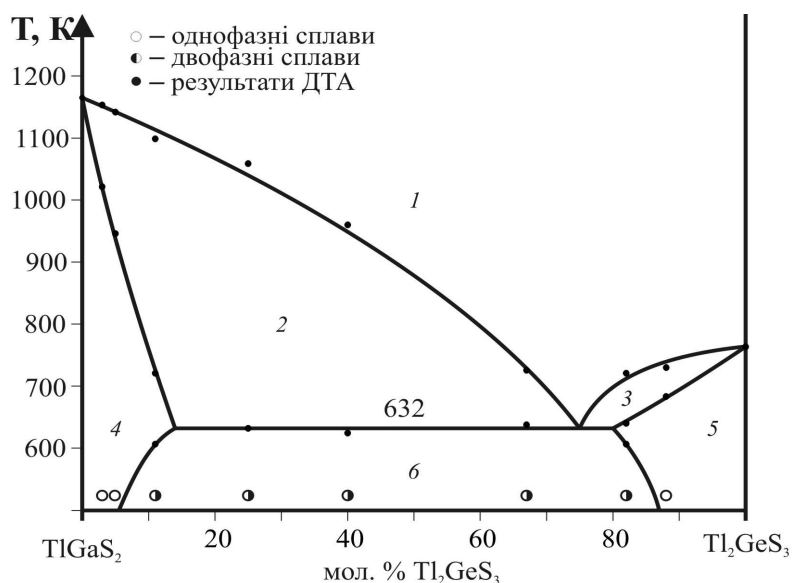


Рис. 1. Діаграма стану системи $TlGaS_2$ – Tl_2GeS_3 (1 – L; 2 – L+ α ; 3 – L+ β ; 4 – α ; 5 – β ; 6 – α + β).

Взаємодія компонентів у системі $TlGaS_2$ – GeS_2 показана на рис. 2. При співвідношеннях компонентів 1:1 та 1:3 формуються тетраїрні сполуки $TlGaGeS_4$ та $TlGaGe_3S_8$. Перша з них плавиться конгруентно при 1075 К, а друга утворюється за перитектичною реакцією $L+\beta$ - $GeS_2 \leftrightarrow TlGaGe_3S_8$ при 1050 К. Горизонталі при 1000 К і 1040 К відповідають евтектичним процесам $L \leftrightarrow \alpha + TlGaGeS_4$ і $L \leftrightarrow TlGaGeS_4 + TlGaGe_3S_8$ із координатами нонваріантних евтектичних точок 35 і 63 мол. % GeS_2 . Область гомогенності α -твердого розчину на основі $TlGaS_2$ із пониженням температури зменшується і становить менше 10 мол. % GeS_2 при 520 К. Сполука $TlGaGeS_4$ згідно даних [5] кристалізується в ромбічній сингонії (ПГ $Pbnm$, $a = 1,153$, $b = 1,696$, $c = 0,7195$ нм). Інша тетраїрна сполука $TlGaGe_3S_8$ є ізоструктурною до $TlInGe_3S_8$ [10],

кристалізується у моноклінній просторовій групі $P2_1/a$ з параметрами елементарної комірки $a = 0,66682(4)$, $b = 3,7295(2)$, $c = 0,67306(4)$ нм, $\beta = 90,274(5)^\circ$. Детальний опис структури цієї сполуки буде результатом наступної публікації.

За результатами рентгенофазового аналізу побудований ізотермічний переріз квазіпотрійної систем Tl_2S – Ga_2S_3 – GeS_2 при 520 К (рис. 3). Встановлено існування 11 однофазних, 21 двофазних та 11 трифазних полів. Ізотермічний переріз системи Tl_2S – GeS_2 – Ga_2S_3 характеризується незначною розчинністю на основі бінарних (Tl_2S , GeS_2 , Ga_2S_3), тернарних (Tl_4GeS_4 , Tl_2GeS_3 , $Tl_2Ge_2S_5$, $Tl_7Ga_3S_8$, $Tl_2Ga_{20}S_{31}$), тетраїрних ($TlGaGe_3S_8$ і $TlGaGeS_4$) сполук. Область гомогенності на основі сполуки $TlGaS_2$ має найбільшу протяжність по квазібінарному перерізу $TlGaS_2$ – GeS_2 .

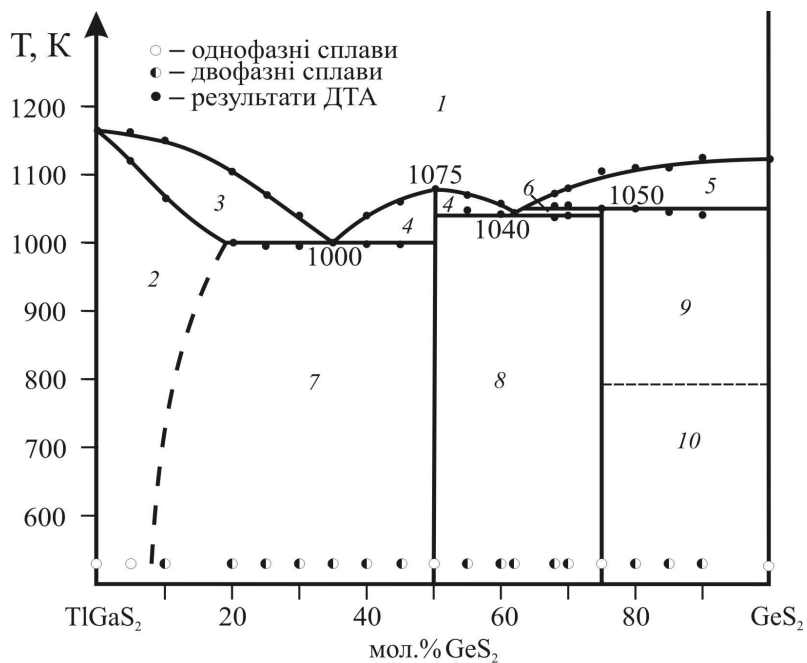


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{TiGaS}_2\text{-GeS}_2$ (1 – L, 2 – α , 3 – L+ α , 4 – L+ TiGaGeS_4 , 5 – L+ $\beta\text{-GeS}_2$, 6 – L+ $\text{TiGaGe}_3\text{S}_8$, 7 – α + TiGaGeS_4 , 8 – TiGaGeS_4 + $\text{TiGaGe}_3\text{S}_8$, 9 – $\text{TiGaGe}_3\text{S}_8$ + $\beta\text{-GeS}_2$, 10 – $\text{TiGaGe}_3\text{S}_8$ + $\beta'\text{-GeS}_2$).

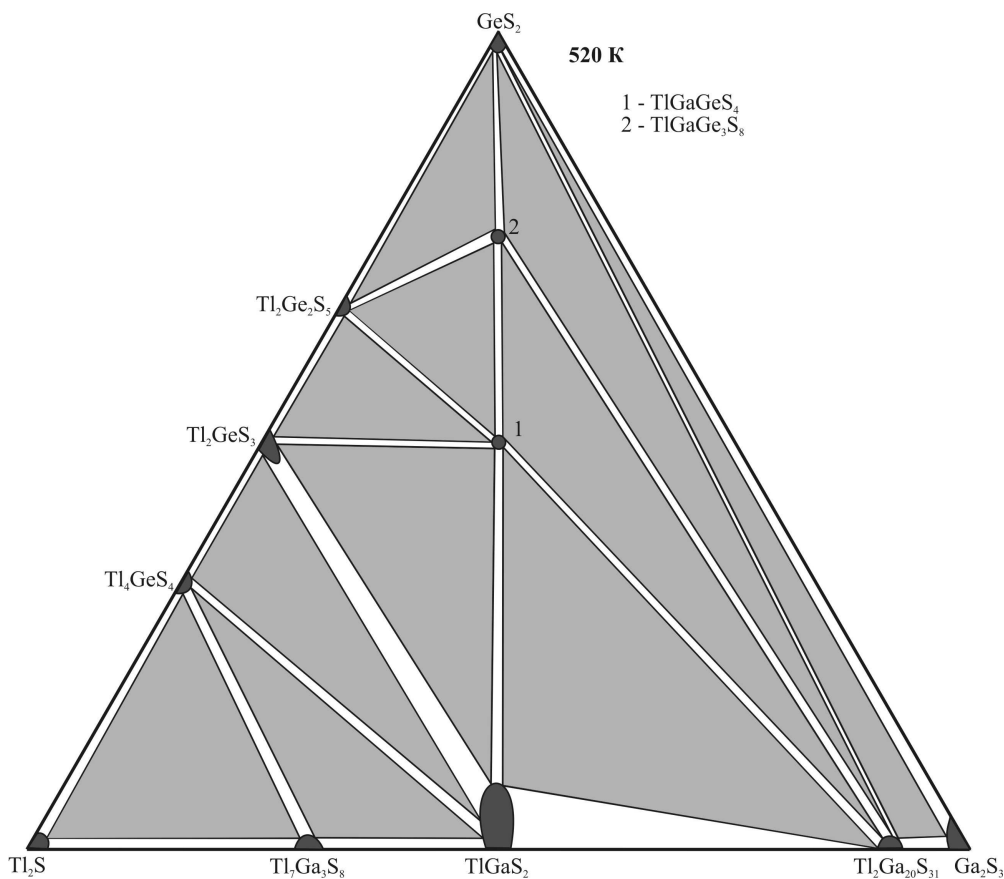


Рис. 3. Ізотермічний переріз системи $\text{Ti}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ при 520 К.

Висновки

У роботі досліджено взаємодію компонентів у квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ при 520 К і побудовано її ізотермічний переріз. Досліджено два квазібінарні перерізи системи. Система $\text{Tl}_2\text{GeS}_3-\text{TlGaS}_2$ евтектичного типу з утворенням твердих розчинів на основі вихідних компонентів, які існують в інтервалах концентрацій 0–~6 мол. % та ~87–100 мол. % Tl_2GeS_3 при 520 К. В системі $\text{TlGaS}_2-\text{GeS}_2$ підтверджено існування тетравної сполуки TlGaGeS_4 та виявлено нову сполуку $\text{TlGaGe}_3\text{S}_8$, яка кристалізується у моноклінній структурі (ПГ $P2_1/a$).

Список використаних джерел

1. Шелег А.У., Шевцова В.В., Гуртовой В.Г., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М. Низкотемпературные рентгенографические исследования монокристаллов TlInS_2 , TlGaS_2 и TlGaSe_2 . *Пов. Рентген., синхр. и нейтр. исслед.* 2013, 11, 39–42.
2. Guseinov G.D., Mooser E., Kerimova E.M. On Some Properties of TlInS_2 (Se_2 , Te_2) Single Crystals. *Phys. Status Solidi B.* 1969, 34(1), 33–44.
3. Yursek N.S., Kavas H., Gansaly N.M., Ozkan H. Trapping center parameters of TlGaSe_2 layered crystals. *Physica B.* 2004, 344, 249–254.
4. Патент на винахід № 43564. Термоелектричний матеріал. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Переш Є.Ю., Галаговець І.В., Беца В.В. Опубліковано бюлетень № 16 від 25.08.2009 р.
5. Nakamura Yuji, Nakai Izumi, Nagashima Kozo. Preparation and characterization of the quaternary chalcogenides $\text{Tl}-\text{III}-\text{IV}-\text{S}_4$ (III=Al, Ga, In; IV=Si, Ge). *Mater. Res. Bull.* 1984, 19, 563–570.
6. Yohannan Jinu P., Vidyasagar Kanamaluru. Syntheses, structural variants and characterization of $\text{AlInM}'\text{S}_4$ (A = alkali metals, Tl; M' = Ge, Sn) compounds; facile ion-exchange reactions of layered NaInSnS_4 and KInSnS_4 compounds. *J. Sol. State. Chem.* 2016, 238, 291–302.
7. Khyzhun O.Y., Parasyuk O.V., Tsisar O.V., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Levytskyu V.O., Babizhetskyy V.S. New quaternary thallium indium germanium selenide $\text{TlInGe}_2\text{Se}_6$: Crystal and electronic structure. *J. Sol. State. Chem.* 2017, 254, 103–108.
8. Levytskyu V.O., Babizhetskyy V.S., Kotur B.Ya., Tsisar O.V., Piskach L.V., Parasyuk O.V. Кристалічна структура сполуки $\text{TlInGe}_2\text{S}_6$. *Int'l Conf Actual problems of the fundamental science. Lutsk–Shatsk Lakes, Ukraine.* 2017, P. 160–161.

9. Parasyuk O.V., Babizhetskyy V.S., Khyzhun O.Y., Levytskyu V.O., Kityk I.V., Myronchuk G.L., Tsisar O.V., Piskach L.V., Jedryk J., Maciag A., Piasecki M. Novel Quaternary $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$ Single Crystal as Promising Material for Laser Operated Infrared Nonlinear Optical Modulators. *Crystals.* 2017, 7(11), 341. DOI: 10.3390/cryst7110341.
10. Khyzhun O.Y., Fedorchuk A.O., Kityk I.V., Piasecki M., Mozolyuk M.Y., Piskach L.V., Parasyuk O.V., ElNaggar A., Albassam A., Karasinski P. Electronic structure and laser induced piezoelectricity of a new quaternary compound $\text{TlInGe}_3\text{S}_8$. *Mater. Chem. and Phys.* 2017. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.054.
11. Медведева З.С. Халькогениды III Б подгруппы периодической системы. М.: Наука, 1968. С. 216.
12. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. С.219.
13. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе. Ужгород: *Закарпаття*, 2004. С. 290.
14. Vassiliev V.P. Minaev V.S. $\text{Tl}-\text{S}$ phase diagram, structure and thermodynamic properties. *J. Optoelectronics and Advanced Mater.* 2008, 10(6), 1299–1305.
15. Dittmar G., Schafer H. Die Kristallstruktur von $\text{H.T.}-\text{GeS}_2$. *Acta Cryst. B.* 1975, 31, 2060–2064.
16. Dittmar G., Schafer H. Die Kristallstruktur von $\text{L.T.}-\text{GeS}_2$. *Acta Cryst. B.* 1976, 32, 1188–1192.
17. Jones C.Y., Bryan J.C., Kirschbaum K., Edwards J.G. Refinement of the crystal structure of digallium trisulfide, Ga_2S_3 . *Z. Kristallogr.* 2001, 216(21), 327–328.
18. Guittard M., Palazzi M., Ecrepont C. Description de la ligne quasi-binaire $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{Tl}_2\text{S}$, dans le ternaire $\text{Tl}-\text{Ga}-\text{S}$. *Mater. Res. Bull.* 1991, 26, 137–143.
19. Perez F.V., Gonzalez J., Mora A. J., Delgado G. E. Crystal structure of the ternary semiconductor compound thallium gallium sulfide, TlGaS_2 . *Ciencia.* 2008, 16, 55–58.
20. Hahn H., Weltman B. Uber-ternare Chalkogenide des Thalliums mit Gallium und Indium. *Naturwiss.* 1967, 2, 42–45.
21. Цісар О.В., Піскач Л.В., Федорчук А.О., Парасюк О.В., Марушко Л.П., Котур Б.Я. Діаграма стану системи $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ та кристалічна структура сполуки $\text{Tl}_2\text{Ga}_2\text{S}_{31}$. *Праці НТШ. Хім. науки.* 2017, 48, 75–82.
22. Кулиева Н.А., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе $\text{Tl}_2\text{S}-\text{GeS}$ и теплоты плавления соединений Tl_2GeS_2 и Tl_2GeS_3 . *Журн. неорг. химии.* 1981, 17(3), 421.
23. Староста В.И., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Мудрый В.В. Фазовые равновесия и свойства

- соединений системы Tl_2S-GeS_2 . *Журн. неорг. химии*. 1984, 29(12), 3131–3136.
24. Eulenberger G. Die Kristallstruktur des Thallium(I)thiogermanats Tl_4GeS_4 . *Z. Krist.* 1977, 145, 427–436.
25. Eulenberger G. Tetrathallium(I)-di-mue-thio-tetrathiodigermanate. *Acta Cryst. B.* 1978, 34, 2614–2616.
26. Eulenberger G. $Tl_4Ge_4Se_{10}$, ein Thallium(1)selenogermanat mit adamantanologem Anion $(Ge_4Se_{10})^{(4-)}$. *Z. Naturforsch. B.* 1981, 36, 521–523.
27. Loireau-Lozac'h A.-M., Guittard M. Systeme $GeS_2-Ga_2S_3$. Diagramme de phase obtention et proprietes des verres. *Ann. Chim.* 1975, 10(2), 101–104.
28. Олексеюк І.Д., Горгут Г.П., Криховець О.В. Діаграма стану системи $Ga_2S_3-GeS_2$. *Наук. вісник ВДУ. Хім. науки*. 2001, 6, 56–58.

Стаття надійшла до редакції: 13.11.2017.

PHASE EQUILIBRIA IN THE $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$ SYSTEM

**Tsisar O.V., Babizhetskyy V.S., Levytskyy V.O., Piskach L.V., Parasyuk O.V.,
Olekseyuk I.D., Mozolyuk M.Yu.**

Isothermal section of the quasi-ternary system $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$ at 520 K was investigated from the results of X-ray phase analysis. The existence of 11 single-phase, 21 two-phase and 11 three-phase fields was determined. The isothermal section of the $Tl_2S-Ga_2S_3-GeS_2$ system is characterized by low solid solubility based on binary (Tl_2S , GeS_2 , Ga_2S_3), ternary (Tl_4GeS_4 , Tl_2GeS_3 , $Tl_2Ge_2S_5$, $Tl_7Ga_3S_8$, $Tl_2Ga_{20}S_{31}$), quaternary ($TlGaGe_3S_8$ and $TlGaGeS_4$) compounds. The homogeneity region of $TlGaS_2$ has the largest extent along the quasi-binary section $TlGaS_2-GeS_2$. Two quasi-binary sections of the system were investigated. The $Tl_2GeS_3-TlGaS_2$ system of the eutectic type (Type V of Roozeboom classification), with the formation of solid solution ranges of the initial components that extend to the concentration of 0–6 mol.% Tl_2GeS_3 and ~87–100 mol.% Tl_2GeS_3 . The existence of the quaternary compound $TlGaGeS_4$ that melts congruently at 1075 K was confirmed in the $TlGaS_2-GeS_2$ system; and a new compound $TlGaGe_3S_8$ that forms in the peritectic reaction $L+\beta-GeS_2\leftrightarrow TlGaGe_3S_8$ at 1050 K was found. The $TlGaGe_3S_8$ compound is isostructural to $TlInGe_3S_8$ and crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/a$ with the unit cell parameters $a = 0.66682(4)$, $b = 3.7295(2)$, $c = 0.67306(4)$ nm, $\beta = 90.274(5)$.