

М.В.Поторий, П.М.Милян

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ Me–P–S(Se), где Me — Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi

Проведен анализ физико-химического взаимодействия 18 квазибинарных сечений систем Me–P–S(Se) и установлено, что в них образуются 38 тройных соединений. На основе экспериментальных данных построены изотермические сечения 10 тройных систем Me–P–S(Se). Обсуждается характер химического взаимодействия в тройных системах в зависимости от фазовых равновесий в бинарных системах, окружающих тройные. Анализируется различное количество и состав тройных соединений с учетом электронного строения элементов. Отмечается, что тройные соединения с селеном более склонны к образованию твердых растворов. Приведен механизм этого процесса и состав тройных фосфорсодержащих халькогенидов.

Ключевые слова: физико-химическое взаимодействие, тройные системы, квазибинарные сечения, синтез.

ВВЕДЕНИЕ. Прогресс в создании средств передачи, приема, хранения и отображения информации стал возможным благодаря решению целого ряда материаловедческих проблем, связанных с изготовлением дешевой, простой в использовании и надежной в эксплуатации элементной базы оптоэлектронных систем различного назначения [1]. Изучение таких материалов проходит три стадии: поисковые исследования, фундаментальное изучение и нахождение путей практического применения веществ. На первом из названных этапов решающая роль принадлежит химии. Практика выдвигает новые требования, что стимулирует синтез новых веществ и разработку методов получения материалов с заданными свойствами.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Работа посвящена анализу физико-химического взаимодействия в системах Me–P–X, где Me — Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi; X — S, Se. Выбор систем не случаен: в качестве металлов взяты элементы, входящие в состав классических бинарных полупроводников, а партнерами к ним — пниктогены и халькогены — одни из самых электроотрицательных элементов. Цель — расширение диапазона границ электроотрицательности компонентов, что должно привести к усилению взаимодействия в тройных системах и формированию тернарных фаз.

При объяснении возможности образования сложных соединений целесообразно исходить из критериев, вытекающих из характера взаимо-

действия в бинарных системах, окружающих исследуемые тройные, понятия химических аналогий и термодинамических характеристик исследуемых элементов, бинарных и тройных соединений, образующихся на их основе. Анализ двойных систем, которые ограничивают исследуемые тройные Cu(Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb)–P–S(Se), показывает, что взаимодействие в системах Me–S(Se), Me–P и P–S(Se) имеет как общие черты, так и существенные отличия. Характер химического взаимодействия в бинарных системах находит свое отражение в тройных системах.

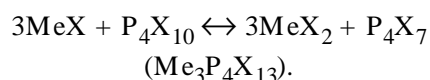
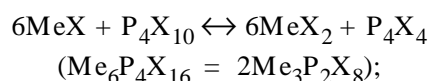
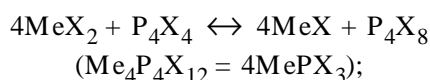
Детальный анализ накопленного экспериментального и теоретического материала по бинарным системам и свойствам соединений, образующихся в них, позволил предсказать существование сложных полупроводниковых фаз с любым числом компонентов. Показана возможность существования “многокатионных” и “многоанионных” фаз. Для образования тройных “двухкатионных” фаз типа $Me_xV_yC_z$ главным является взаимодействие в основных бинарных системах Me–C и B–C, где C — анион, и “двухкатионных” — в системах Me–B и Me–C, где Me — катион. Такие системы названы решающими. Признаком взаимодействия в бинарных системах следует считать образование бинарных химических соединений. Расслоение, эвтектическое взаимодействие, образование твердых растворов в системах указывает на отсутствие взаимодействия. Реальное существование соединений определяется также относительной устойчивостью различных

Т а б л и ц а 1

Тройные фосфорсодержащие сульфиды и селениды, образующиеся в системах Me–P–S(Se)

Cu	Ag	Zn	Cd	In	Tl	Sn	Pb	Sb	Bi
Cu ₇ P ₆	Ag ₇ P ₆	Zn ₂ P ₂ S ₆	Cd ₂ P ₂ S ₆	In ₄ (P ₂ S ₆) ₃	Tl ₄ P ₂ S ₆	Sn ₂ P ₂ S ₆	Pb ₂ P ₂ S ₆	SbPS ₄	BiPS ₄
Cu ₂ P ₂ S ₆	Ag ₄ P ₂ S ₆	Zn ₃ P ₂ S ₈	Cd ₃ P ₂ S ₈	InPS ₄	Tl ₂ P ₂ S ₆	Sn ₃ P ₂ S ₈	Pb ₃ P ₂ S ₈		
Cu ₃ PS ₄	Ag ₂ P ₂ S ₆		Cd ₁₄ P ₄ S ₂₄	In ₃ PS ₃	Tl ₃ PS ₄	Sn ₃ P ₄ S ₁₃			
CuPS	Ag ₄ P ₂ S ₇								
Cu ₇ PSe ₇	Ag ₇ PSe ₆		Cd ₂ P ₂ Se ₆	In ₄ (P ₂ Se ₆) ₃	Tl ₄ P ₂ Se ₆	Sn ₂ P ₂ Se ₆	Pb ₂ P ₂ Se ₆		
Cu ₃ PSe ₄	Ag ₂ P ₂ Se ₆				Tl ₃ PSe ₆				
CuPSe					TlPSe				

электронных конфигураций атомов и ионно-ковалентным взаимодействием в неосновных бинарных системах. При этом “качество” соединений, которое обусловлено их кристаллической структурой, определяется геометрическим фактором, то есть соразмерным соотношением радиусов атомов. Состав образованных тройных фаз обуславливается перекрещиванием соответствующих бинарных сечений, например:



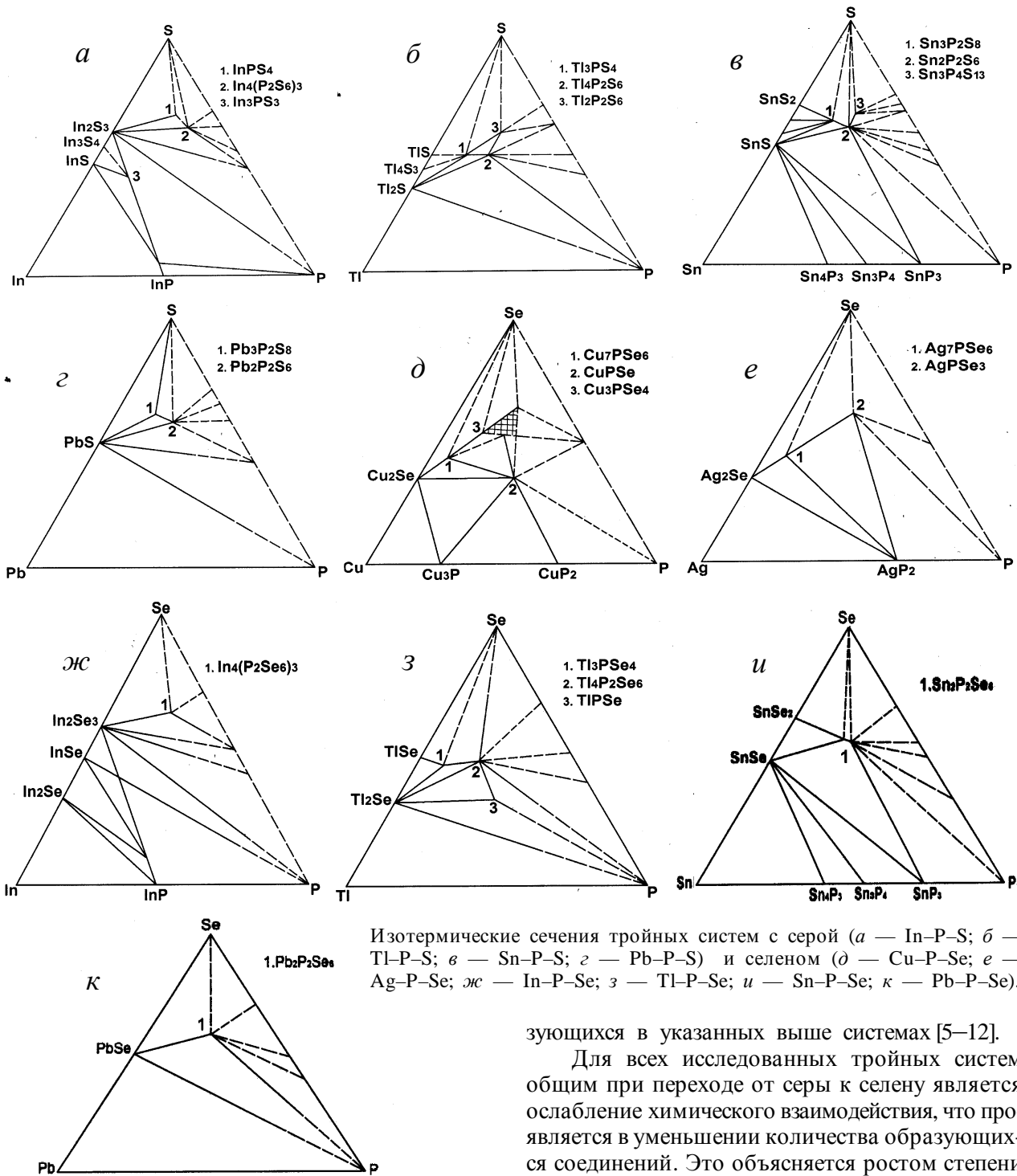
Если исходить из взаимодействия в основных системах Me–S(Se), где Me — Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi и P–S(Se), то часть образованных в них бинарных соединений плавится конгруэнтно, а в исследованных тройных системах следует ожидать образования тройных фаз. Результаты выполненных исследований подтверждают это для всех изученных систем, за исключением Zn–P–Se, в которой нами не выявлены тройные соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для получения качественных материалов важным условием является чистота исходных компонентов. Для сплавов систем Me–P–S(Se) использовали высокочистые элементарные компоненты. Часть из них подвергалась дополнительной очистке методами вакуумной сублимации или плавки, а также зонной плавкой.

Синтез тройных соединений и сплавов в исследованных системах проводили однократным методом в закрытом объеме из элементарных компонентов с применением вибрационного перемешивания. Температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой с точностью ± 5 К. Для получения фаз с большой разностью упругости паров исходных компонентов использовали двухтемпературный метод. С целью ускорения процесса взаимодействия компонентов в качестве катализатора брали небольшое количество иода. Максимальная температура нагрева селеносодержащих сплавов была на 100 К ниже, чем в случае образцов с серой. После синтеза сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу.

Образцы исследовали методом дифференциального термического (ДТА) и рентгеновского фазового (РФА) анализов. ДТА выполняли по методике, приведенной в работе [2]. Образцы сплавов вакуумировали в сосудиках Степанова, помещали в металлический блок и нагревали в электрической печи сопротивления, используя программный нагреватель РИФ-101. Термограммы записывали на приборе ПДА-01. РФА осуществляли на дифрактометре ДРОН-4.07 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр (λ = 0.15419 нм); диапазон углов 2θ составлял 16–60°) [3]. Дифрактограммы индивидуальных соединений и промежуточных сплавов обрабатывали с помощью программы Powdercell 2.4 [4].

Анализ физико-химического взаимодействия в системах Me–P–S(Se) проведен по результатам изученных 18 квазибинарных систем, в которых установлено образование 38 тройных сое-



Изотермические сечения тройных систем с серой (а — In–P–S; б — Tl–P–S; в — Sn–P–S; г — Pb–P–S) и селеном (д — Cu–P–Se; е — Ag–P–Se; ж — In–P–Se; з — Tl–P–Se; у — Sn–P–Se; к — Pb–P–Se).

зующихся в указанных выше системах [5–12].

Для всех исследованных тройных систем общим при переходе от серы к селену является ослабление химического взаимодействия, что проявляется в уменьшении количества образующихся соединений. Это объясняется ростом степени металлизации химических связей, что обусловлено увеличением степени делокализации электронов селена по сравнению с серой.

Если же сравнить взаимодействие в тройных системах с металлом одного периода, то обраща-

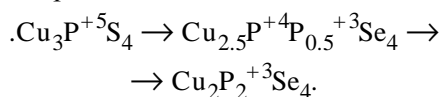
динений. Построены изотермические сечения десяти тройных систем. На рисунке приведены изотермические сечения тройных систем Me–P–S(Se), а в табл. 1 — составы тройных соединений, обра-

ет на себя внимание ослабление химического взаимодействия, вызванное тем, что при примерно равных орбитальных радиусах металлов эффективные заряды атомов увеличиваются, в связи с чем валентные электроны металлов сильнее удерживаются ядром. Выявить какие-либо закономерности в образовании соединений с серой или селеном в системах с металлами, относящимися к одной подгруппе, очень трудно. Здесь обнаружены как аналогичные, так и не аналогичные соединения, различные по составу и характеру плавления (конгруэнтный, перитектический или синтектический).

Особенности строения атома таллия (наличие октета электронов на предпоследнем уровне) влияют на характер тройных соединений, приближая их по свойствам к соединениям со щелочными металлами (ниже температуры плавления, чем у соединений с Ga и In, другой характер организации атомов, меньшая устойчивость к воздействию химических реагентов).

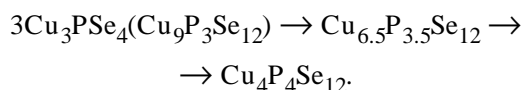
При сравнении взаимодействия в системах Me–P–S(Se) следует отметить, что количество тройных фаз больше в тех системах, где взаимодействие в основных системах Me–S(Se) более интенсивное. Например, в системе Sn–S образуются четыре бинарных соединения, а в Pb–S — одно. Соответственно, в тройной системе с оловом реализуются три тройные фазы, а со свинцом — одна. Аналогичная картина наблюдается в системах Cu–P–Se и Ag–P–Se. Температура образования тройных фаз также зависит от температуры плавления бинарных соединений: чем она выше, тем выше температура образования тройных соединений.

Как уже отмечалось, тройные соединения на основе селена более склонны к образованию твердых растворов. Так, область гомогенности соединения Cu_3PSe_4 составляет от 12.5 до 25 % ат. фосфора по разрезу $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{P}_2\text{Se}_5$. Механизм образования твердых растворов вдоль изоконцентраты селена можно представить как замещение меди фосфором с понижением его степени окисления от +5 до +3. Процесс замещения может быть представлен в виде:



При этом наблюдается уменьшение объема

элементарной ячейки в соответствии с разницей тетраэдрических радиусов Cu (1.35 Å) и P (1.10 Å) [13]. Твердые растворы, образующиеся на разрезе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{P}_2\text{Se}_5$, могут быть интерпретированы как твердые растворы вычитания с замещением: из катионной подрешетки выходят 4 атома меди на ячейку, а пятый замещается атомом фосфора, за счет чего осуществляется компенсация положительных зарядов. Процесс можно представить следующей схемой:



При анализе областей гомогенности гипотио(селено)дифосфатов олова и свинца наблюдается большая склонность к образованию твердых растворов в селеносодержащих системах, что может привести к неустойчивому состоянию структуры. Из предполагаемых механизмов образования твердых растворов на основе $\text{Me}_2\text{P}_2\text{X}_6$ наиболее вероятным является замещение атомом олова сразу пары атомов фосфора $\text{Sn} \leftrightarrow 2\text{P}$ с изменением степени окисления катионов для общей электростатической компенсации зарядов. Исследование областей гомогенности соединений $\text{Me}_2\text{P}_2\text{X}_6$ при эвтектических температурах показало, что они ограничиваются такими составами: для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ — $(\text{SnS}_2)_{0.554}(\text{PS})_{0.446}$ и $(\text{SnS}_2)_{0.493}(\text{PS})_{0.507}$; для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ — $(\text{SnSe}_2)_{0.714}(\text{PSe})_{0.286}$ или, соответственно, в атомных процентах $\text{Sn}_{21.69}\text{P}_{17.46}\text{S}_{60.85}$, $\text{Sn}_{19.78}\text{P}_{20.34}\text{S}_{59.89}$ и $\text{Sn}_{26.32}\text{P}_{10.53}\text{Se}_{63.16}$.

Механизм образования твердых растворов в областях гомогенности гексатио(селено)гиподифосфатов на примере $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ можно объяснить следующим образом. При замещении атомом олова пары атомов фосфора вдоль разрезов $\text{SnS}_2(\text{Se}_2)\text{PS}(\text{Se})$ одновременно растет формальный заряд атомов фосфора от +4 до +4.4 для растворов на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и до +5 — на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Поскольку степень окисления +5 максимальная для фосфора, то состав сплава, который соответствует этому состоянию, был бы $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{Se}_8$ (учитывая границу твердого раствора на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при эвтектической температуре, для компенсации отрицательных зарядов селена твердый раствор крайнего состава содержит атомы олова с формальным зарядом +2.8, а не +2, как в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$). Однако в системах с серой реализуются индивидуальные соединения

состава $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_8$ и $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$, что объясняется структурными соображениями. Действительно, учитывая величины ионных и ковалентных радиусов ($\text{Sn}^{2+}=1.02$; $\text{Sn}=1.4$; $\text{Pb}^{2+}=1.26$; $\text{Pb}=1.46$; $\text{Pb}^{4+}=0.4$; $\text{P}=1.10$; $\text{S}^{2-}=1.82$; $\text{S}=1.04$; $\text{Se}^{2-}=1.93$; $\text{Se}=1.14 \text{ \AA}$) и сопоставляя их с межатомными расстояниями, можно утверждать, что при ковалентном взаимодействии в октаэдрах $[\text{PX}_6]$ ($\text{P}-\text{P}=2.21$; $\text{P}-\text{S}=2.02$; $\text{P}-\text{Se}=2.18 \text{ \AA}$) взаимодействие между атомами металлов и халькогенидами в тригональных призмах для структур гексахалькогеногиподифосфатов преимущественно ионное. Для структур ортофосфатов взаимодействие в тетраэдрах $[\text{PX}_4]$ ковалентное, а в октаэдрах $[\text{MeX}_6]$ — ионное. Однако в системах с селеном ортофосфаты отсутствуют, поскольку формально двухзарядные ионы олова и свинца для октаэдров селена слишком малы в роли хозяина координационного многогранника. С другой стороны, ион олова является предпочтительным в роли заместителя пар атомов фосфора в октаэдрах $[\text{Se}_6]$, чем в октаэдрах $[\text{S}_6]$. Этим и обуславливается разница в размерах областей гомогенности на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

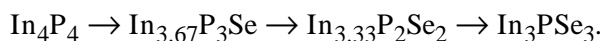
При образовании твердых растворов вычитания у них растет количество катионных вакансий, вызывающее усиление упругих искажений ячейки. С другой стороны, известно, что с ростом ионности химической связи соединений увеличиваются различия между размерами вакансий и катионов. Тогда большие упругие искажения решетки должны характеризовать относительно более ионные соединения, которые в связи с этим будут иметь меньшие области гомогенности. Действительно, более ионные соединения свинца имеют меньшие области гомогенности и высшие температуры плавления, чем соединения олова. Эти же характеристики коррелируют со значениями микротвердости фаз и шириной запрещенной зоны.

Замена фосфором олова в структурах гиподифосфатов, равно как и вычитание олова, энергетически и геометрически маловероятно, что и объясняет незначительные области гомогенности на их основе в сторону фосфорсульфидов.

Иная картина наблюдается в системах $\text{In}-\text{P}-\text{S}$ и $\text{In}-\text{P}-\text{Se}$ относительно реализации у них “двуханионных” тройных соединений состава $\text{In}_3\text{PS}_3(\text{Se}_3)$, образующихся на разрезах $\text{InP}-\text{In}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$. Атом фосфора в InP выступает уже в

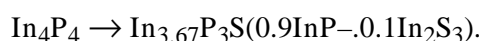
роли аниона. Результаты исследований разреза $\text{InP}-\text{In}_2\text{Se}_3$ подтверждают данные, ранее опубликованные Радауцаном. Твердые растворы на основе InP простираются до 50 % мол. In_2Se_3 . Крайний сплав области гомогенности соответствует составу $\text{In}_3\text{PSe}_3(\text{InP})_{0.5}(\text{In}_2\text{Se}_3)_{0.5}$. Этот состав интерпретировался как индивидуальное химическое соединение.

Периоды решетки структуры InP (тип сфалерита), по нашим данным, в области гомогенности уменьшаются с 5.874(4) до 5.770(5) \AA , что может быть объяснено только реализацией твердых растворов вычитания индия с параллельным статистическим замещением фосфора селеном:



Твердые растворы на основе In_2Se_3 достигают только 10 % мол. InP и представляют собой растворы замещения селена фосфором с противоположным изменением параметров ячейки In_2Se_3 в пределах $a=16.06-16.10(7)$; $c=19.28-19.10(9) \text{ \AA}$ при общем уменьшении ее объема от 4306.4 до 4287.5 \AA^3 . Разрез $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{InP}$ не совпадает с изоконцентратой 40 % ат. индия и при этом обязательно происходит частичное вычитание фосфора в анионной подрешетке с формированием до 10 % анионных вакансий.

При исследовании разреза $\text{InP}-\text{In}_2\text{S}_3$ установлено, что InP растворяет только 10 % мол. In_2S_3 с незначительным уменьшением периода решетки. Механизм реализации этих твердых растворов такой же, как и у растворов с селеном:



Но на этом разрезе наблюдается образование и тройного соединения In_3PS_3 , которое кристаллизуется в кубической ячейке типа шпинели ($a=10.35 \text{ \AA}$). Сопоставляя характер взаимодействия по разрезам $\text{In}_2\text{S}_3-\text{InP}$ с промежуточной фазой In_3PS_3 и $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{InP}$ с обширными твердыми растворами на основе InP , крайний состав области гомогенности которого соответствует In_3PSe_3 , разницу в характере взаимодействия в указанных системах можно объяснить следующим образом. Учитывая, что структура In_2S_3 шпинельного типа ($\bullet_{1/3}\text{In}_{2/3}\text{In}_2\text{S}_4$) с вакансиями в тетраэдрической подрешетке, а InP — тип сфалерита, а также размерные характеристики атомов In , P и S , можно объяснить отсутствие соединения In_3PSe_3 и наличие соответствующего

Т а б л и ц а 2

Физико-химические свойства тернарных соединений, образующихся в системах Me–P–S(Se)

Соединение	Характер обр.	T, К	ρ , г/см ³	n	ΔX	Соединение	Характер обр.	T, К	ρ , г/см ³	n	ΔX
Cu ₇ PS ₆	P	1300	4.87	3.5	1.275	HgPS ₂	—	—	—	3.75	0.75
Cu ₃ PS ₄	P	1245	3.89	3.375	1.15	Hg ₂ P ₂ Se ₆	—	—	6.20	4.2	0.65
Cu ₂ P ₂ S ₆	P	1205	—	3.2	0.9	GaPS ₄	—	—	—	3.17	0.7
CuPS	—	963	5.64	3.33	0.9	In ₄ (P ₂ S ₆) ₃	S	1060	3.24	3.29	0.64
Cu ₇ PSe ₆	P	1183	6.09	3.93	1.175	InPS ₄	—	—	3.18	3.33	0.7
Cu ₃ PSe ₄	P	928	5.45	3.875	1.05	In ₃ PS ₃	—	—	4.99	3.86	0.85
CuPSe	—	879	6.61	3.67	0.8	In ₄ (P ₂ Se ₆) ₃	S	880	4.85	3.93	0.54
Ag ₇ PSe ₆	M	1065	5.7	4.0	1.275	Tl ₄ P ₂ S ₆	M	740	5.71	4.0	1.0
Ag ₄ P ₂ S ₆	—	—	4.52	3.67	1.07	Tl ₂ P ₂ S ₆	M	765	4.47	3.6	0.85
Ag ₂ P ₂ S ₆	—	—	3.67	3.4	0.9	Tl ₃ PS ₄	M	793	5.71	4.125	1.075
Ag ₄ P ₂ Se ₇	—	—	4.34	3.62	1.07	Tl ₄ P ₂ Se ₆	M	745	6.30	4.5	0.9
Ag ₇ PSe ₆	M	973	6.70	4.43	1.175	Tl ₃ PSe ₄	M	738	6.87	4.625	0.925
Ag ₂ P ₂ Se ₆	—	—	4.55	4.0	0.8	TlPSe	—	666	6.06	4.33	0.75
Zn ₂ P ₂ S ₆	P	929	3.14	3.2	0.8	Ge ₂ P ₂ S ₆	—	510	—	2.25	0.55
Zn ₃ P ₂ S ₈	—	—	3.15	3.23	0.88	Sn ₂ P ₂ S ₆	M	1063	3.63	3.4	0.7
Cd ₂ P ₂ S ₆	P	1168	3.65	3.4	0.85	Sn ₃ P ₂ S ₈	P	980	3.93	3.46	0.76
Cd ₃ P ₂ S ₈	—	—	3.88	3.46	0.94	Sn ₃ P ₄ S ₁₃	M	738	3.04	3.3	0.66
Cd ₁₄ P ₄ S ₂₄	—	—	4.16	3.67	1.1	Sn ₂ P ₂ Se ₆	M	—	5.08	4.0	0.6
Cd ₂ P ₂ Se ₆	P	1028	5.17	4.0	0.7	Pb ₂ P ₂ S ₆	M	1193	4.81	3.6	0.75
Hg ₂ P ₂ S ₆	—	—	4.84	3.6	0.75	Pb ₃ P ₂ S ₈	M	908	4.79	3.69	0.82
Hg ₂ P ₂ S ₇	—	—	4.53	3.55	0.75	Pb ₂ P ₂ Se ₆	M	1057	5.98	4.2	0.65
Hg ₃ PS ₃	M	923	—	4.29	0.925	As ₂ P ₂ S ₇	—	—	2.61	3.18	0.5
Hg ₃ P ₂ S ₈	—	—	—	3.69	0.82	SbPS ₄	S	800	—	3.33	0.65
Hg ₃ PS ₄	M	1083	—	4.125	0.925	BiPS ₄	P	956	4.22	3.5	0.7

П р и м е ч а н и я. Характер образований: P — перитектика, M — плавление с открытым максимумом, S — синтектика; n — среднее главное квантовое число; ΔX — разница электроотрицательностей.

тиоаналога другого структурного типа. В двуханионном соединении In₃PS₃[In⁺In⁺⁶(PS₃)] атомы металла, кроме тетраэдрических (как у сфалерита), занимают и октаэдрические положения.

Что касается исследования растворов с идентичными тройными соединениями на основе серы и селена, то они могут быть интерпретированы как твердые растворы замещения.

В случае систем с таллием, как уже отмечалось, наблюдается сходство с системами со щелочными металлами. Это проявляется в аналогичности состава соответствующих тройных соединений: Na₃(K₃)PS₄, Tl₃PS₄(Se₄), Tl₂P₂S₆, Cs₂P₂S₆, Tl₄P₂S₆(Se₆), K₄P₂S₆, Cs₄P₂S₆ и других. Доволь-

но часто эти соединения изоструктурны.

Системы с участием As, Sb и Bi требуют дальнейшего исследования, так как количество установленных в них соединений, исходя из физико-химических критериев и разнообразия возможных валентных состояний элементов, явно занижено. В табл. 2 приведены физико-химические свойства соединений Me–P–S(Se).

Определенный интерес представляет согласование между собой состава фосфоросульфидов в зависимости от первых компонентов. Учитывая два постоянных компонента для всех систем, изменение третьего (металла) в зависимости от электронной конфигурации его атома мо-

тивирует существование соединений различной химической природы. Так, только для систем Me^I-P-X и $Me^{II}-P-X$ характерно наличие ико-саэдрических фаз, в которых преобладающую роль в формировании структур играют металлы, в результате чего реализуются обогащенные ими фазы $Cu_7PS_6(Se_6)$, Ag_7PS_6 или $Cd_{14}P_4S_{24}$. Подчеркнем, что в системах с цинком и ртутью такие соединения не образуются, что может быть объяснено вторичной периодичностью элементов.

Классические ортофосфаты реализуются в системах с медью (Cu_3PS_4), всеми металлами второй группы и двухвалентными оловом и свинцом ($Me_3P_2S_8$), галлием и трехвалентными сурьмой и висмутом ($MePS_4$), а также галлием (Tl_3PS_4). Метафосфаты существуют в системах с одновалентными медью, серебром и таллием ($Me_2P_2S_6$), а пирофосфаты известны только в системах с серебром ($Ag_4P_2S_7$), ртутью ($Hg_2P_2S_7$) и мышьяком ($As_2P_2S_7$).

Удивительно наличие большого количества тиогиподифосфатов с радикалом $[P_2X_6]$, несмотря на отсутствие в системах PX соединения P_4X_8 . Действительно, соединения с мостиковыми PP -связями характерны для металлов всех групп, кроме пятой: $Ag_4P_2S_6$, $Zn_2P_2S_6$, $Cd_2P_2S_6$, $Hg_2P_2S_6$, $In_4(P_2S_6)_3$, $Tl_4P_2S_6$, $Ge_2P_2S_6$, $Sn_2P_2S_6$, $Pb_2P_2S_6$, что указывает на преобладающее для фосфоросульфидов существование фосфора со степенью окисления +4. Очевидно, такие соединения должны существовать и с галлием, сурьмой и висмутом, но они в силу технологических трудностей еще не синтезированы. Этот факт противоречит термодинамической устойчивости орто(мета)фосфатов, несмотря на то, что они образуются на разрезах, крайние компоненты которых максимально устойчивы. Отсюда можно заключить, что в высокотемпературных расплавах фосфоросульфидов с сульфидами-металлами образуются молекулярные комплексы $[P_4X_8]$, которые принимают участие в формировании тройных фаз.

ВЫВОДЫ. Осуществлен синтез сплавов и индивидуальных химических соединений в системах $Me-P-S(Se)$, где Me — $Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi$. На основе 18 квазибинарных систем построены 10 изотермических сечений тройных систем $Me-P-S(Se)$. Дана физико-химическая характеристика 38 тройных соединений, образующихся в исследованных системах. Проведен анализ физико-химического взаимодейст-

вия в системах в зависимости от состава исходных компонентов. Описан механизм образования твердых растворов на основе двойных и тройных соединений, образующихся в системах $Me-P-S(Se)$.

Авторы благодарят Ю.В.Ворошилова за помощь в обсуждении результатов исследования.

РЕЗЮМЕ. У системах $Me-P-S(Se)$ проведено аналіз результатів дослідження фізико-хімічної взаємодії 18 квазібінарних систем. Встановлено, що в них утворюються 38 потрійних сполук. На основі даних експерименту побудовано ізотермічні перерізи 10 потрійних систем $Me-P-S(Se)$. Обговорюється характер хімічної взаємодії в потрійних системах у залежності від фазових рівноваг у квазібінарних системах, а також в системах, які оточують досліджені потрійні. Пояснюється різне число та склад потрійних сполук у залежності від електронної будови елементів. Наголошується, що потрійні сполуки на основі селену більш схильні до утворення областей гомогенності. Наведено механізм цього процесу у досліджених системах, а також склад потрійних фосфоросульфідів.

Ключові слова: фізико-хімічна взаємодія, потрійні системи, квазібінарні перерізи, синтез.

SUMMARY. The analysis of $Me-P-S(Se)$ systems is based on the results of investigation of physico-chemical interaction in 18 quasibinary systems. It was found out that 38 ternary compounds are formed in these systems. Isothermal sections of 10 ternary $Me-P-S(Se)$ systems were built on the basis of obtained experimental results. The character of chemical interaction in ternary systems is discussed depending on phase equilibria in quasibinary systems and in binary systems bordering ternary ones. Different number and composition of ternary compounds is explaining by electron composition of elements. It was discovered that ternary compounds with selenium are more inclined to form the homogeneity ranges. Mechanism of formation of solid solutions in different systems and composition of ternary phosphide-sulfides depending on first elements in them are provided in present study.

Keywords: physico-chemical interaction, ternary compounds, quasibinary systems, synthesis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суэмацу Я., Какаока С., Кисино К. Основы оптоэлектроники. -М.: Мир, 1988.
2. Егунов В.П. Введение в термический анализ. -Самара: СамВен, 1996.
3. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической хи-

- мии. -М.: Изд-во МГУ, 1991.
4. *Nolze G., Kraus W.* // Powder Diffr. -1998. -**13**, № 4. -Р. 255—258.
 5. *Гебеш В.Ю., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В.* // Укр. хим. журн. -1991. -**17**, № 8. -С. 803—806.
 6. *Ворошилов Ю.В., Гебеш В.Ю., Поторий М.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1991. -**27**, № 12. -С. 2495—2497.
 7. *Гебеш В.Ю., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В.* // Там же. -1993. -**29**, № 1. -С. 1—5.
 8. *Гебеш В.Ю., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В.* // Укр. хим. журн. -1993. -**60**, № 4. -С. 118—121.
 9. *Приц И.П., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В.* // Там же. -1989. -**55**, № 2. -С. 135—137.
 10. *Поторий М.В., Приц И.П., Ворошилов Ю.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1990. -**28**, № 11. -С. 2363—2366.
 11. *Поторий М.В., Приц И.П., Ковач А.П., Ворошилов Ю.В.* // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 3. -С. 216—219.
 12. *Приц И.П., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В.* // Там же. -1988. -**54**, № 5. -С. 457—460.
 13. *Бацанов С.С.* Экспериментальные основы структурной химии. -М.: Стандартиздат, 1986.

Ужгородский национальный университет

Поступила 10.04.2015