

УДК 544.344:544.022.51

*Оксана ЦІСАР¹, Людмила ПІСКАЧ¹, Анатолій ФЕДОРЧУК²,
Олег ПАРАСЮК¹, Лариса МАРУШКО¹, Богдан КОТУР³*

ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ $Tl_2S-Ga_2S_3$ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $Tl_2Ga_{20}S_{31}$

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

²Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С. З. Гжицького,
вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна;

³Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: oksana_tsisar@i.ua

*Використовуючи методи диференційного термічного та рентгенофазового`аналі-
зів, досліджено фазові рівноваги системи $Tl_2S-Ga_2S_3$. Підтверджено існування
сполук $TlGaS_2$ і $Tl_7Ga_3S_8$. Виявлено нову тернарну сполуку $Tl_2Ga_{20}S_{31}$, яка плавиться
іноконгруентно, кристалізується у структурному типі $MgAgAs$, ПГ F-43т, період
гратки $a = 0,52000(1)$ нм.*

*Ключові слова: фазова діаграма, рентгенофазовий аналіз, диференційний термічний
аналіз, тернарна сполука.*

Вступ

Фазові рівноваги у системах на основі сполуки Ga_2S_3 досліджено та описано у працях [1–10]. Для систем $A^1_2S-Ga_2S_3$ (де $A^1 = Li, Na, K, Rb, Cs$) характерне утво-рення сполук A^1GaS_2 [1]. У системах, де A^1 – елемент I групи побічної підгрупи (Cu, Ag), крім еквімолярних сполук, знайдено ще сполуки інших складів. У системі $Ag_2S-Ga_2S_3$ знайдено сполуки Ag_3GaS_6 та $Ag_2Ga_{20}S_{31}$ [2–4]. У Cu-вмісній системі існують фази $CuGa_3S_5$ і $CuGa_5S_8$ [1, 5, 6]. У системах, де сульфід галію взаємодіє з сульфідами елементів II групи головної підгрупи (Ca, Sr), виявлено сполуки стехіометричного складу та фази за вмісту 20 мол. % Ga_2S_3 ($Ca_4Ga_2S_7$) та 33,3 мол. % Ga_2S_3 ($Sr_2Ga_2S_5$) [7, 8]. Для систем, де $A^1 = Cd$ і Hg, формуються сполуки $(Cd)HgGa_2S_4$. У випадку системи $HgS-Ga_2S_3$ повідомляється про утворення фази $HgGa_6S_{10}$, яка має область гомогенності від 65 до 80 мол. % Ga_2S_3 [9]. У системі $CdS-Ga_2S_3$ утворюється сполука $Cd_5Ga_2S_8$, а також проміжна фаза, яка існує в інтервалі концентрацій 80–85 мол. % Ga_2S_3 [10].

Характер фізико-хімічної взаємодії у системі $Tl_2S-Ga_2S_3$ вивчали у праці [11]. Виявлено утворення сполуки $TlGaS_2$, 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 $\text{Tl}_7\text{Ga}_3\text{S}_8$, структуру якої не визначено. Натомість, рентгенографічний аналіз сполуки TlGaS_2 свідчить про її належність до моноклінної (ПГ $C2/c$, $a = 1,0299$, $b = 1,0284$, $c = 1,5175$ нм, $\beta = 99,603^\circ$) [12] або тетрагональної (ПГ $I4/mcm$, $a = 0,7290$, $c = 2,9900$ нм) сингонії [13].

Сполуки Tl_2S і Ga_2S_3 , які утворюють квазібінарну систему $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, мають конгруентний характер плавлення при 723 К і 1393 К, відповідно [14]. Tl_2S кристалізується у тригональній сингонії (ПГ $R3$, $a = 1,2150$, $c = 1,8190$ нм) [15]. Сполука Ga_2S_3 за даними [14, 16] існує у трьох поліморфних модифікаціях: кубічній, з дефектною структурою типу сфалериту (ПГ $F-43m$, $a = 0,517$ нм), гексагональній типу вюрциту (ПГ $P6_3mc$, $a = 0,3678$, $c = 0,6018$ нм) та моноклінній (ПГ Cc , $a = 1,1107$, $b = 0,6395$ нм, $c = 0,7021$ нм, $\beta = 121,17^\circ$).

Мета нашої праці – уточнити діаграму фазових рівноваг у системі $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ та визначити кристалічну структуру нової тернарної сполуки $\text{Tl}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$.

Методика експерименту

Фазові рівноваги у системі $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ досліджували на 20 зразках. Компонування шихти проводили із високочистих (не менше 99,99 мас. %) металів (Tl, Ga) та сірки (S). Усі зразки синтезували у вакуумованих до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па кварцових ампулах. Зразки спочатку нагрівали до температури 720 К зі швидкістю 30 К/год, за якої витримували впродовж доби (для зв'язування сірки), а потім нагрівали до 1220 К. За такої температури розплави витримували 5 год. Охолоджували зразки зі швидкістю 10–20 К/год. Гомогенізаційний відпал проводили при 520 К протягом 240 год. Після відпалу зразки загартували до кімнатної температури на повітрі.

Порошкограми зразків одержували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-13 з використанням $\text{Cu } K\alpha$ -випромінювання. Розрахунок дифрактограм виконували із застосуванням комплексу програм CSD [17]. Диференційний термічний аналіз (ДТА) проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey; температуру контролювали платино-платинородієвою термопарою (Pt/PtRh). Точність визначення температур фазових перетворень становить ± 5 К.

Результати експерименту та їх обговорення

У системі $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ за температури відпалу 520 К підтверджено існування сполук постійного складу TlGaS_2 і $\text{Tl}_7\text{Ga}_3\text{S}_8$ та виявлено існування нової тернарної сполуки постійного складу $\text{Tl}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$. Найбільш типові дифрактограми зразків зображено на рис. 1.

За результатами ДТА побудовано діаграму стану системи $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, зображену на рис. 2. Система $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ характеризується наявністю трьох тернарних проміжних сполук: TlGaS_2 , яка плавиться конгруентно при 1165 К, а також $\text{Tl}_7\text{Ga}_3\text{S}_8$ і $\text{Tl}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$, які утворюються за такими перитектичними реакціями: $L + \text{TlGaS}_2 \leftrightarrow \text{Tl}_7\text{Ga}_3\text{S}_8$ при 651 К та $L + \text{Ga}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ при 1240 К. Склад евтектичних точок 60 і 20 мол. % Tl_2S з температурами плавлення 633 К і 1050 К, відповідно. Поліморфізм Ga_2S_3 на термограмах сплавів не проявляється, через це на рис. 2 процеси, пов'язані із ним, не показані.

Дифрактограму сполуки $\text{Tl}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ проіндексовано в кубічній сингонії. Результати дослідження кристалічної структури сполуки $\text{Tl}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ подано в табл. 1. Варто зазначити, що сполука аналогічного складу $\text{Ag}_2\text{Ga}_{20}\text{S}_{31}$ утворюється в Ag -вмісній системі і теж володіє перитектичним типом утворення (1268 К). При 298 К

для неї характерне поліморфне перетворення. Високотемпературна модифікація $\beta-Ag_2Ga_{20}S_{31}$ кристалізується у просторовій групі $F-43m$ [2-4].

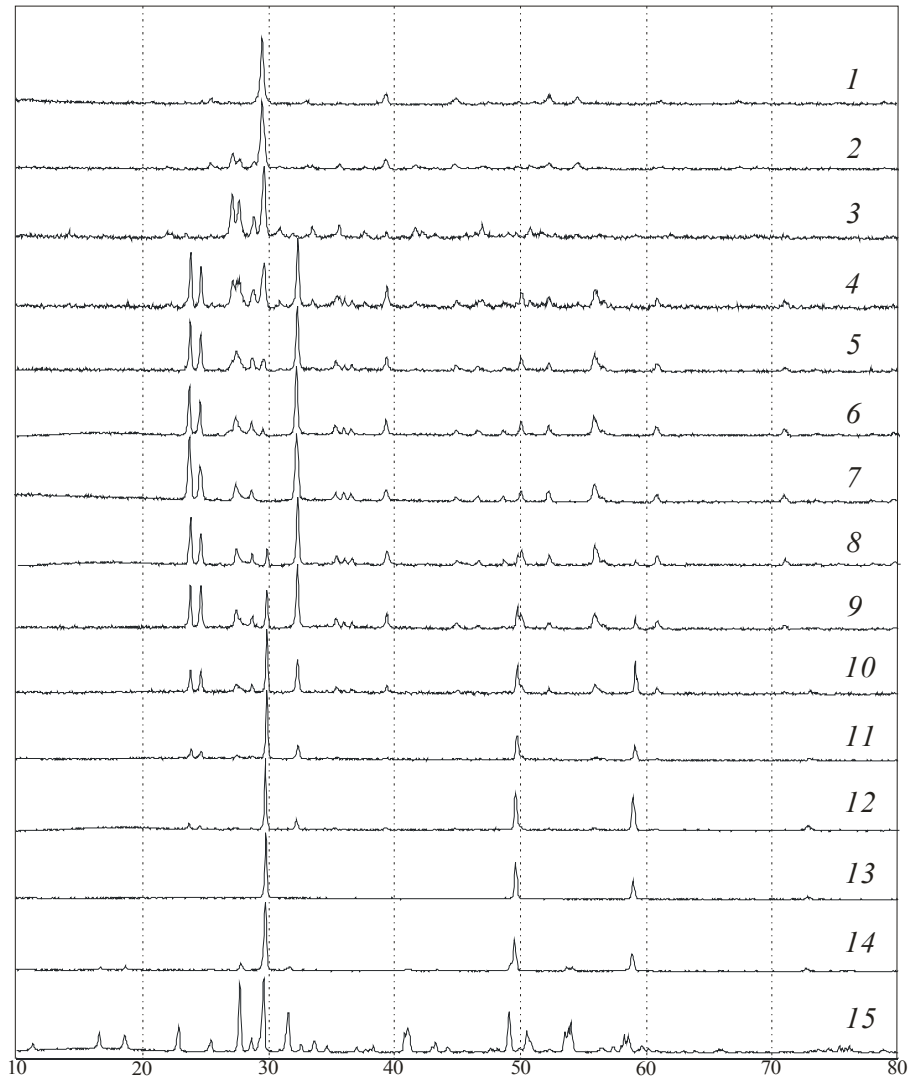
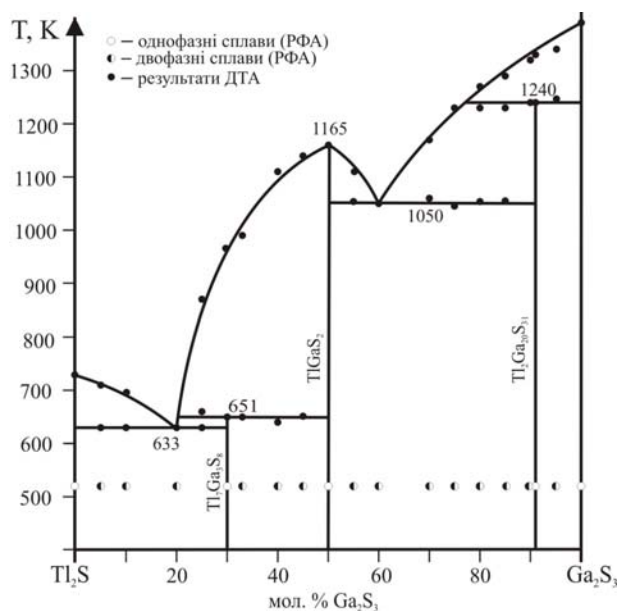


Рис. 1. Дифрактограми сплавів системи $Tl_2S-Ga_2S_3$, відпалених при 520 К (з вмістом Ga_2S_3 , мол. %): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 33,3; 5 – 40; 6 – 45; 7 – 50; 8 – 55; 9 – 60; 10 – 70; 11 – 75; 12 – 80; 13 – 91; 14 – 95; 15 – 100.

Fig. 1. Diffractograms of the $Tl_2S-Ga_2S_3$ system alloys, annealed at 520 K (with Ga_2S_3 composition, mol. %): 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 33.3; 5 – 40; 6 – 45; 7 – 50; 8 – 55; 9 – 60; 10 – 70; 11 – 75; 12 – 80; 13 – 91; 14 – 95; 15 – 100.

Рис. 2. Діаграма стану системи $Tl_2S-Ga_2S_3$.Fig. 2. Phase diagram of $Tl_2S-Ga_2S_3$ system.

Таблиця 1

Результати дослідження кристалічної структури сполуки $Tl_2Ga_{20}S_{31}$

Table 1

Results of investigation of crystal structure of $Tl_2Ga_{20}S_{31}$

Емпірична формула	$Tl_2Ga_{20}S_{31}$
Просторова група	$F-43m$
a , нм	0,52000(1)
V , нм ³	0,14060(1)
Випромінювання; довжина хвилі, нм	Cu $K\alpha$; 0,154056
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб уточнення структури	Повнопрофільний
Кількість атомів у комірці	6,8
Розрахункова густина D_x , г/см ³	4,1024(3)
Коефіцієнт абсорбції μ , 1/см	379,92
Кількість атомних позицій	3
2θ і $\sin\theta/\lambda_{(\max)}$	100,02 0,497
R_1 і R_p	0,029 0,066

Координати атомів, їхні теплові параметри та коефіцієнти заповнення кристалічних позицій у структурі сполуки $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ подано у табл. 2. Кристалічну

структуру сполуки можна віднести до структурного типу $MgAgAs$ з частковою зайнятістю позицій атомами металічного компонента.

Таблиця 2

Координати, заселеність позицій (КЗП) та ізотропні теплові параметри (B_{130}) атомів у структурі сполуки $Tl_2Ga_{20}S_{31}$

Table 2

Coordinates, site occupation and isotropic thermal parameters (B_{130}) of atoms in the crystal structure of $Tl_2Ga_{20}S_{31}$

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП	$B_{130} \cdot 10^2, \text{нм}^2$
Tl	$4d$	1/4	1/4	3/4	0,046(1)	3,8(5)
Ga	$4a$	0	0	0	0,651(6)	1,32(4)
S	$4c$	1/4	1/4	1/4	1,0	1,19(6)

Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми сполуки $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ наведено на рис. 3.

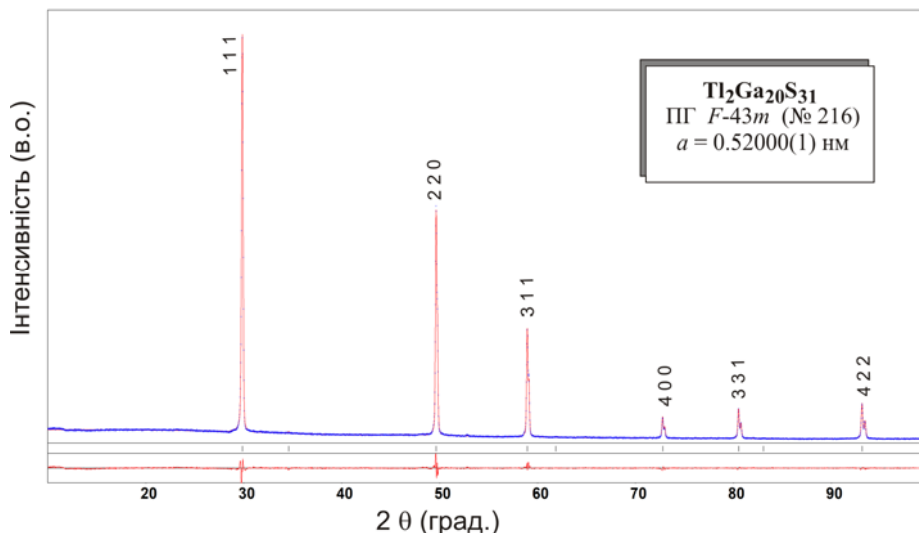


Рис. 3. Експериментальна, розрахована та різницєва дифрактограми сполуки $Tl_2Ga_{20}S_{31}$. Позначено індекси hkl відбить.

Fig. 3. Experimental, calculated and difference diffractograms of $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ compound. The indices hkl are marked.

На рис. 4 показано друге координаційне оточення (ДКО [18]) атомів Сульфуру, найближче координаційне оточення катіонів та віддалі до атомів Сульфуру у структурі сполуки $Tl_2Ga_{20}S_{31}$. Як бачимо з рис. 4, а ДКО атомів Сульфуру у дослідженій структурі має вигляд кубооктаедра, що відповідає аніонній підґратці типу сфалериту.

На рис. 5 показано друге координаційне оточення атомів Сульфуру у структурі сполуки Ga_2S_3 [16]. Воно має вигляд гексагонального аналога кубооктаедра, що відповідає аніонній підґратці типу вюрциту. В обох структурах атоми Галію знахо-

дяться напроти трикутних граней кубооктаедрів і займають тетраедричні порожнини у межах аніонної підґратки (рис. 4, *в*). Атоми Талію займають більші, октаедричні, порожнини (рис. 4, *б*), що, ймовірно, зумовлено розмірним фактором.

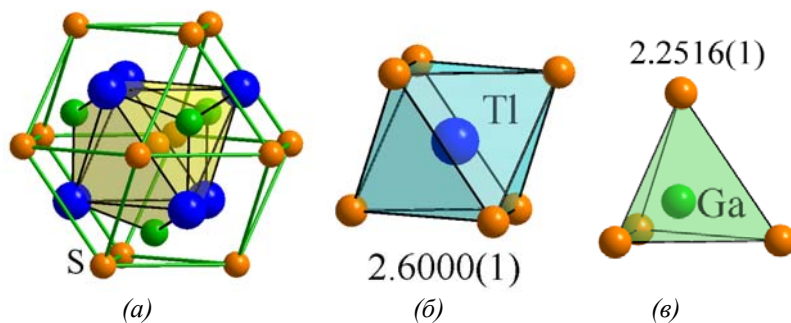


Рис. 4. Друге координаційне оточення атомів Сульфуру (*а*), найближче координаційне оточення катіонів (*б*, *в*) та віддалі до атомів Сульфуру у структурі сполуки $Tl_2Ga_{20}S_{31}$.

Fig. 4. Second coordination environment of S atoms (*a*), nearest coordination environment of cations (*b*, *c*) and distances to S atoms in the structure of $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ compound.

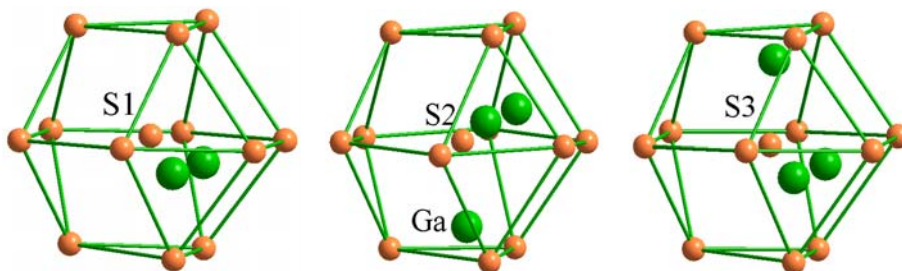


Рис. 5. Друге координаційне оточення атомів Сульфуру у структурі сполуки Ga_2S_3 .

Fig. 5. Second coordination environment of S atoms in the structure of Ga_2S_3 compound.

Висновки

За результатами ДТА побудовано діаграму стану системи $Tl_2S-Ga_2S_3$. Підтверджено за еквімолярного співвідношення компонентів утворення сполуки $TlGaS_2$, яка плавиться конгруентно за температури 1165 К та $Tl_7Ga_3S_8$, яка утворюється за перитектичною реакцією $L + TlGaS_2 \leftrightarrow Tl_7Ga_3S_8$ при 651 К. Визначено, що тернарна сполука $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ утворюється за перитектичною реакцією $L + Ga_2S_3 \leftrightarrow Tl_2Ga_{20}S_{31}$ при 1240 К. При 40 і 80 мол. % Tl_2S простежуються дві евтектики з температурами плавлення 1050 К і 633 К, відповідно.

Рентгеноструктурним методом порошку визначено кристалічну структуру сполуки $Tl_2Ga_{20}S_{31}$: структурний тип $MgAgAs$, просторова група $F-43m$, період ґратки $a = 0,52000(1)$ нм.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лазарев В. Б., Куш З. З., Переш Е. Ю., Семрад Е. Е. Сложные халькогениды в системах Al–VIII–CVI – М.: Металлургия, 1993. – 240 с.
2. Brand G., Kramer V. Phase investigations in the Silver–Gallium–Sulfur system // Mater. Res. Bull. – 1976. – Vol. 11. – P. 1381–1388.
3. Prince A. Silver–Gallium–Sulfur // Ternary Alloys. – 1988. – Vol. 2. – P. 144–147.
4. Guittard M., Carcaly C., Kabre T. S. et al. The gallium sulfide-silver sulfide system. Phase diagram. Crystallographic study and ionic conductivity of silver gallium sulfide (Ag_9GaS_6) // Ann. Chim. – 1983. – Vol. 8. – P. 215–225.
5. Белова Е. К., Кошкин В. М., Палатник А. С. Исследования структуры и оптических свойств сплавов $CuGaS_2-Ga_2S_3$ // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1967. – Т. 3. – С. 617–623.
6. Tsuyoshi M., Ying Y., Qing C., Kenta U., Takahiro W. Crystallographic and optical properties and band diagrams of $CuGaS_2$ and $CuGa_5S_8$ phases in Cu-poor $Cu_2S-Ga_2S_3$ pseudo-binary system // J. Appl. Phys. – 2017. – Vol. 56. – P. 1–12.
7. Kertman A. V., Kraeva N. Phase Equilibria in the SrS– Ga_2S_3 System // Zh. Neorg. Khim. – 2010. – Vol. 55. – P. 1359–1363.
8. Кертман А. В., Кычкова Н. В., Андреев О. В. Фазовая диаграмма состояния системы $CaS-Ga_2S_3$ // Вестн. Тюменского гос. ун-та. – 2006. – № 3. – С. 3–8.
9. Ильяшева Н. А., Синякова Е. Ф., Ненашев Б. Г., Синяков И. В. Диаграмма состояния системы $HgS-Ga_2S_3$ // Неорг. матер. – 1985. – Т. 21. – С. 1860–1864.
10. Галка В. О. Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах $Al_2X-ВІІХ-СІІІ_2X_3$ (Al – Cu, Ag; VII – Zn, Cd, Hg; CIII – Ga, In; X – S, Se, Te): автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Львів, 2001. – 19 с.
11. Guittard M., Palazzi M., Ecrepont C. Description de la ligne quasi-binaire $Ga_2S_3-Tl_2S$, dans le ternaire Tl–Ga–S // Mater. Res. Bull. – 1991. – Vol. 26. – P. 137–143.
12. 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. – P. 55–58.
13. Hahn H., Weltman B. Über-ternare Chalkogenide des Thalliums mit Gallium und Indium // Naturwiss. – 1967. – B. 2. – S. 42–45.
14. Медведева З. С. Халькогениды III Б подгруппы периодической системы – М.: Наука, 1968. – 216 с.
15. Giester G., Lengauer C. L., Tillmanns E., Zemann J. Tl_2S : re-determination of crystal structure and stereochemical discussion // J. Solid State Chem. – 2002. – Vol. 168. – P. 322–330.
16. 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. – B. 216. – S. 327–328.
17. Akselrud L., Zavalij P., Grin Yu. N. et al. CSD-Universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Mater. Sci. Forum. – 1993. – Vol. 133. – P. 335.
18. Fedorchuk A. O., Parasyuk O. V., Kityk I. V. Second anion coordination for wurtzite and sphalerite chalcogenide derivatives as a tool for the description of anion sub-lattice // Mater. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 139. – P. 92–99.

SUMMARY

Oksana TSISAR¹, Lyudmyla PISKACH¹, Oleg PARASYUK¹, Anatoliy FEDORCHUK²,
Larysa MARUSHKO¹, Bogdan KOTUR³

PHASE DIAGRAM OF THE $Tl_2S-Ga_2S_3$ SYSTEM AND THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE
 $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ COMPOUND

¹ Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Eastern European National University,
Voli Ave., 13, 43025 Lutsk, Ukraine;

² Department of Inorganic and Organic Chemistry, Lviv National University of Veterinary Medicine and
Biotechnologies, Pekarska Str., 50, 79010 Lviv, Ukraine;

³ Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: oksana_tsisar@i.ua

Phase equilibria in the $Tl_2S-Ga_2S_3$ system were investigated using differential-thermal and X-ray phase analysis methods. The existence of $TlGaS_2$ and $Tl_7Ga_3S_8$ compounds was confirmed. Ternary thallium gallium sulfide $TlGaS_2$ melts congruently at 1165 K. The $Tl_7Ga_3S_8$ compound is incongruent; it forms in a peritectic process $L + TlGaS_2 \leftrightarrow Tl_7Ga_3S_8$ that takes place at 651 K. A new ternary compound $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ was found which is formed by a peritectic reaction $L + Ga_2S_3 \leftrightarrow Tl_2Ga_{20}S_{31}$ at 1240 K. It was determined by X-ray powder method that the compound crystallizes in the cubic structure of $MgAgAs$ type, space group $F\bar{4}3m$, lattice parameter $a = 0.52000(1)$ nm. Sulfur atoms in the $Tl_2Ga_{20}S_{31}$ structure occupy the crystallographic site $4c$. Cation atoms in its turn occupy defect sites $4a$ (Ga) and $4d$ (Tl). The second coordination surrounding of sulfur atoms has cuboctahedron shape which corresponds to sphalerite-type anion sub-lattice in which gallium atoms occupy tetrahedral voids, and thallium atoms are located in octahedral voids, due to their relative size. A small addition (~4 at. % Tl) in heterovalent isoelectron substitution of thallium atoms for gallium results in the formation of a new sulfide with a different type of anion sub-lattice compared to the original structure. Such rebuilding of the crystal structure may be used in the design of new materials with interesting properties.

Keywords: phase diagram, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, ternary compound.

Стаття надійшла: 29.06.2017.
Після доопрацювання: 05.07.2017.
Прийнята до друку: 07.07.2017.