

Висновки

1. Методом рентгенофазового аналізу досліджено квазіпотрійні системи $\text{HgCl}_2\text{-PbCl}_2\text{-HgS(Se, Te)}$. Встановлено, що при 570 К тетраїрні прміжні фази в системах не утворюються. Квазібінарними є перерізи $\text{Hg}_3\text{S(Se, Te)}_2\text{Cl}_2\text{-PbCl}_2$ та $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4\text{-PbCl}_2$. Усі інші досліджені сплави систем є трифазними.

2. Побудовано діаграми стану перерізів $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2\text{-PbCl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2\text{-PbCl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2\text{-PbCl}_2$ та $\text{Hg}_3\text{SeCl}_4\text{-PbCl}_2$, використовуючи диференціальний термічний та рентгенофазовий методи аналізу. Всі перерізи є евтектичного типу зі значними областями незмішуваності у рідкому стані.

Література

1. Ворошилов Ю. В., Сливка В. Ю. Аноксидные материалы для электронной техники. – Львов: Выща шк., 1989. – 200 с.
2. Довгошей В. Н., Головей М. И. Физические свойства халькогенидов ртути типа $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ // Квантовая электроника. – 1986. – Т. 30, № 9. – С. 2331–2335.
3. Сложные халькогениды и халькогалогениды / Д. М. Берча, Ю. В. Ворошилов, В. Ю. Сливка, Д. И. Ту-ряница. – Львов: Выща шк., 1983. – 182 с.
4. Ворошилов Ю. В., Панько В. В., Печарський В. К., Худолій В. О. Фазові рівноваги в системах $\text{Hg}_3\text{S(Se, Te)}_2\text{Cl}_2\text{-HgCl}_2(\text{Br}_2, \text{I}_2)$ і кристалічна структура сполук // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. – 1994. – Вип. 33. – С. 11–24.
5. Frueh A. J., Gray N. Confirmation and refinement of the structure of $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ // Acta crystalogr. – 1968. – Vol. B24, № 1. – P. 156–157.
6. Puff H., Harpain A., Hoop K.-P. Polimorphie bei Quecksilberschwefelhalogeniden // Naturwissenschaften. – 1966. – Bd. 53. – № 11. – S. 274.
7. Ворошилов Ю. В., Худолій В. О., Панько В. В. Фазовые равновесия в системе HgS-HgTe-HgCl_2 и кристаллическая структура соединений $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ и Hg_3TeCl_4 // Журнал неорганической химии. Сер. Хим. – 1996. – Т. 41, № 2. – С. 287–293.
8. Carlsson E. The growth of HgS and $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ single crystals by a vapour phase method // J. Crystal Growth. – 1976. – Vol. 1, № 5. – P. 271–277.
9. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов В. Ф. Банкина, Л. В. Поречкая и др. – М.: Наука, 1975. – 220 с.
10. Yosim S. J., Mayer S. W. The mercury-mercuric chloride system // J. Phys. Chem. – 1960. – Vol. 64, № 7. – P. 909–911.
11. Urazov G. G., Karnankhov A. S. About the solubility of metals in their chlorides // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1954. – Vol. 96. – S. 535–538.

Статтю подано до редколегії
15.12.2008 р.

УДК 546:548.06(546.81 + 546.22-24 + 546.72 + 546.55)

Л. Д. Гулай – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки

Дослідження систем $\text{M-Pb-}\{\text{S, Se, Te}\}$ ($\text{M} = \text{Co, Ni, Cu, Ag}$)

Роботу виконано на кафедрі екології та охорони навколишнього середовища ВНУ ім. Лесі Українки

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{M-Pb-}\{\text{S, Se, Te}\}$ ($\text{M} = \text{Co, Ni, Cu, Ag}$) побудовано за результатами рентгенофазового аналізу. Підтверджено існування відомих із літератури тернарних сполук $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{S, Se}$) (структ. тип $\text{Ni}_3\text{Ni}_2\text{S}_2$, прост. група $R\bar{3}m$). Нових тернарних сполук не виявлено.

Ключові слова: халькогеніди, сполуки Pb, сполуки S, сполуки Se, ізотермічний переріз, рентгенівський фазовий аналіз.

Гулай Л. Д. Исследование систем $\text{M-Pb-}\{\text{S, Se, Te}\}$ ($\text{M} = \text{Co, Ni, Cu, Ag}$). Изотермические разрезы диаграм состояния систем $\text{M-Pb-}\{\text{S, Se, Te}\}$ ($\text{M} = \text{Co, Ni, Cu, Ag}$) исследованы методами рентгенофазового анализа. Подтверждено существование известных из литературы соединений $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{S, Se}$) (структурный тип $\text{Ni}_3\text{Ni}_2\text{S}_2$, пространственная группа $R\bar{3}m$). Новые тернарные соединения не образуются.

Ключевые слова: халькогениды, соединения Pb, соединения S, соединения Se, изотермический разрез, рентгеновский фазовый анализ.

Gulay L. D. Investigation of the M–Pb–{S, Se, Te} (M = Co, Ni, Cu, Ag) Systems. The isothermal sections of the M–Pb–{S, Se, Te} (M = Co, Ni, Cu, Ag) systems have been constructed using X-ray phase analysis. The formation of known from literature ternary $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{X}_2$ (X = S, Se) ($\text{Ni}_3\text{Ni}_2\text{S}_2$ structure type, space group $R\bar{3}m$) has been confirmed. The formation of new ternary compounds has been not observed.

Key words: chalcogenides, Pb compounds, S compounds, Se compounds, isothermal section, X-ray phase analysis.

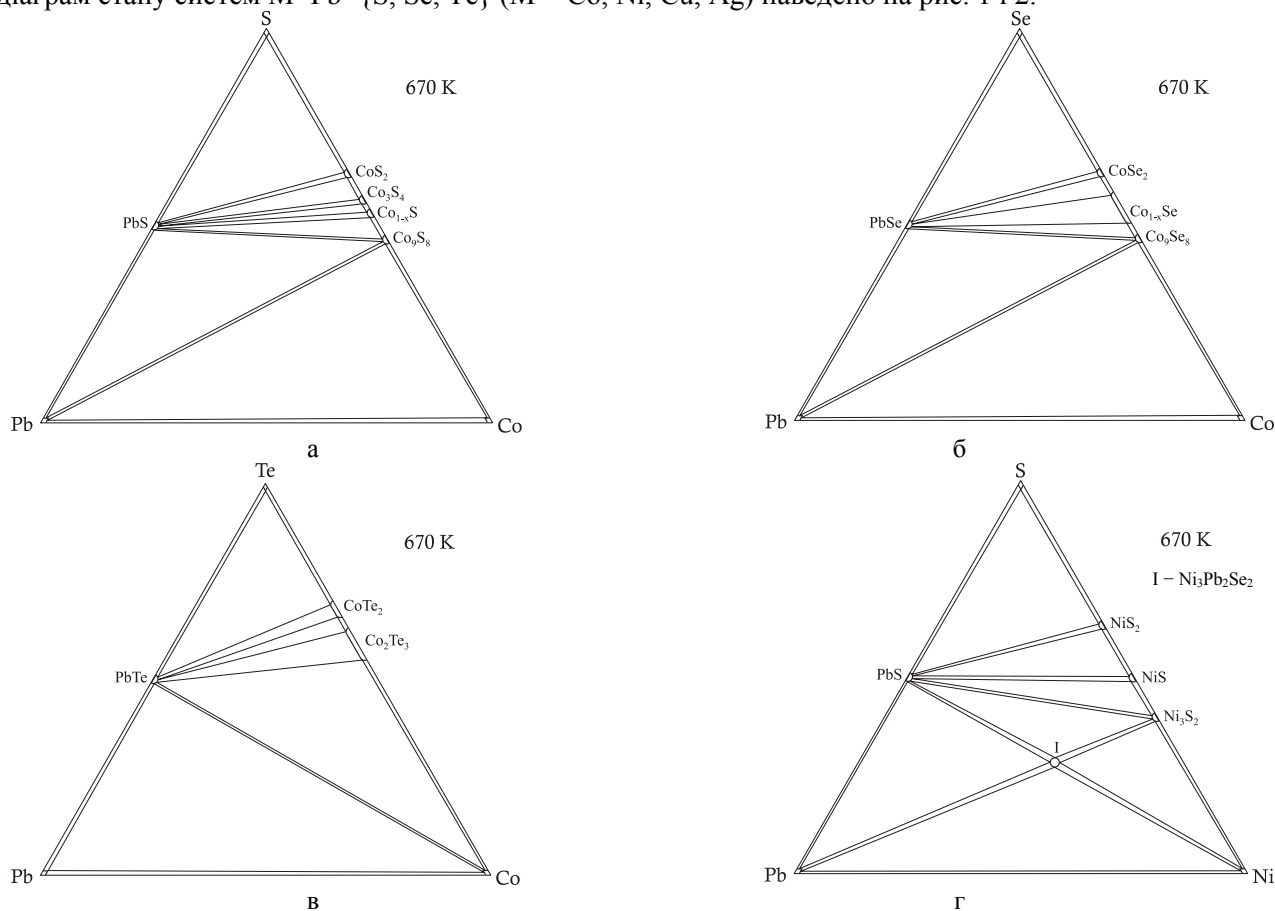
Постановка наукової проблеми та її значення. Халькогеніди є перспективними матеріалами для інфрачервоної, нелінійної оптики та напівпровідникової техніки. Вивчення характеру взаємодії компонентів, дослідження кристалічної структури і властивостей нових сполук веде до пошуку матеріалів із якісно новими характеристиками.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Кристалічні структури бінарних сполук та діаграми стану відповідних систем наведено в довідниках [1; 2]. Нові відомості про кристалічні структури окремих сполук систем Co–Se та Ni–Te наведено в роботах [3–5]. Кристалічні структури тернарних сполук $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{X}_2$ (X = S, Se) (структ. тип $\text{Ni}_3\text{Ni}_2\text{S}_2$, прост. група $R\bar{3}m$) визначено в роботах [6; 7]. Систематичного дослідження систем M–Pb–{S, Se, Te} (M = Co, Ni, Cu, Ag) не проводилось. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем M–Pb–{S, Se, Te} (M = Co, Ni, Cu, Ag) подано в нашій роботі.

Матеріали і методи. Сплави для дослідження систем одержували сплавлянням розрахованих кількостей компонентів у вакуумованих кварцових ампулах. Для синтезу використовували прості речовини, чистота яких є кращою, ніж 99,9 ваг. %. Ампули з наважками елементів нагрівали зі швидкістю 30 К/год у печі шахтного типу до максимальної температури 1420 К і витримували 3 год. Далі зразки охолоджували зі швидкістю 10 К/год до температури 570 (670) К і проводили відпал протягом 240 год. Після відпалу ампули загартували в холодній воді.

Дослідження систем проводили рентгенівським методом порошку з використанням дифрактометра ДРОН 4-13 (CuK_α -випромінювання). Дифрактограми зразків отримані в інтервалі $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$ з кроком зйомки $0,05^\circ$, час експозиції в точці становив 1 с.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування результатів дослідження. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем M–Pb–{S, Se, Te} (M = Co, Ni, Cu, Ag) наведено на рис. 1 і 2.



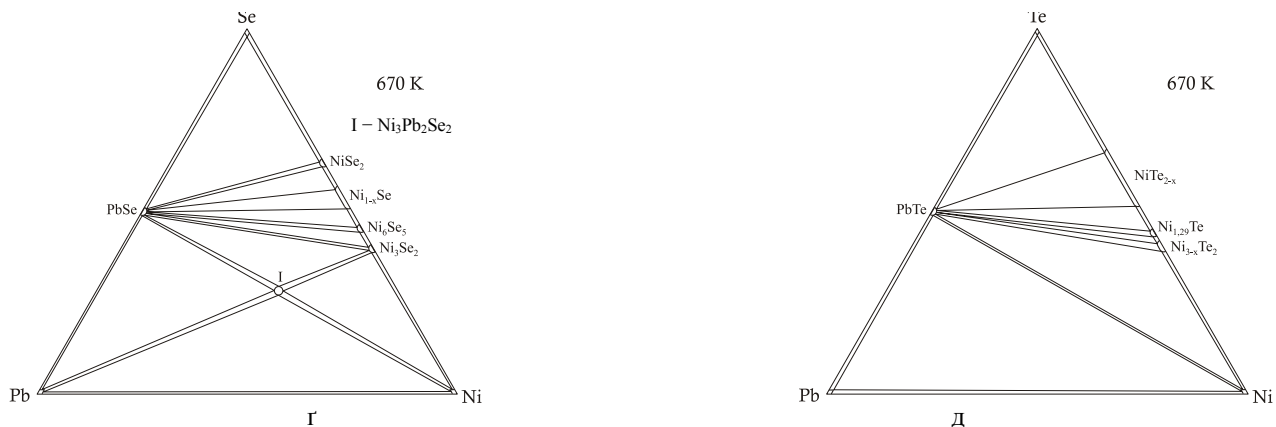


Рис. 1. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $Co-Pb-S$ (а), $Co-Pb-Se$ (б), $Co-Pb-Te$ (в), $Ni-Pb-S$ (г), $Ni-Pb-Se$ (r) і $Ni-Pb-Te$ (д)

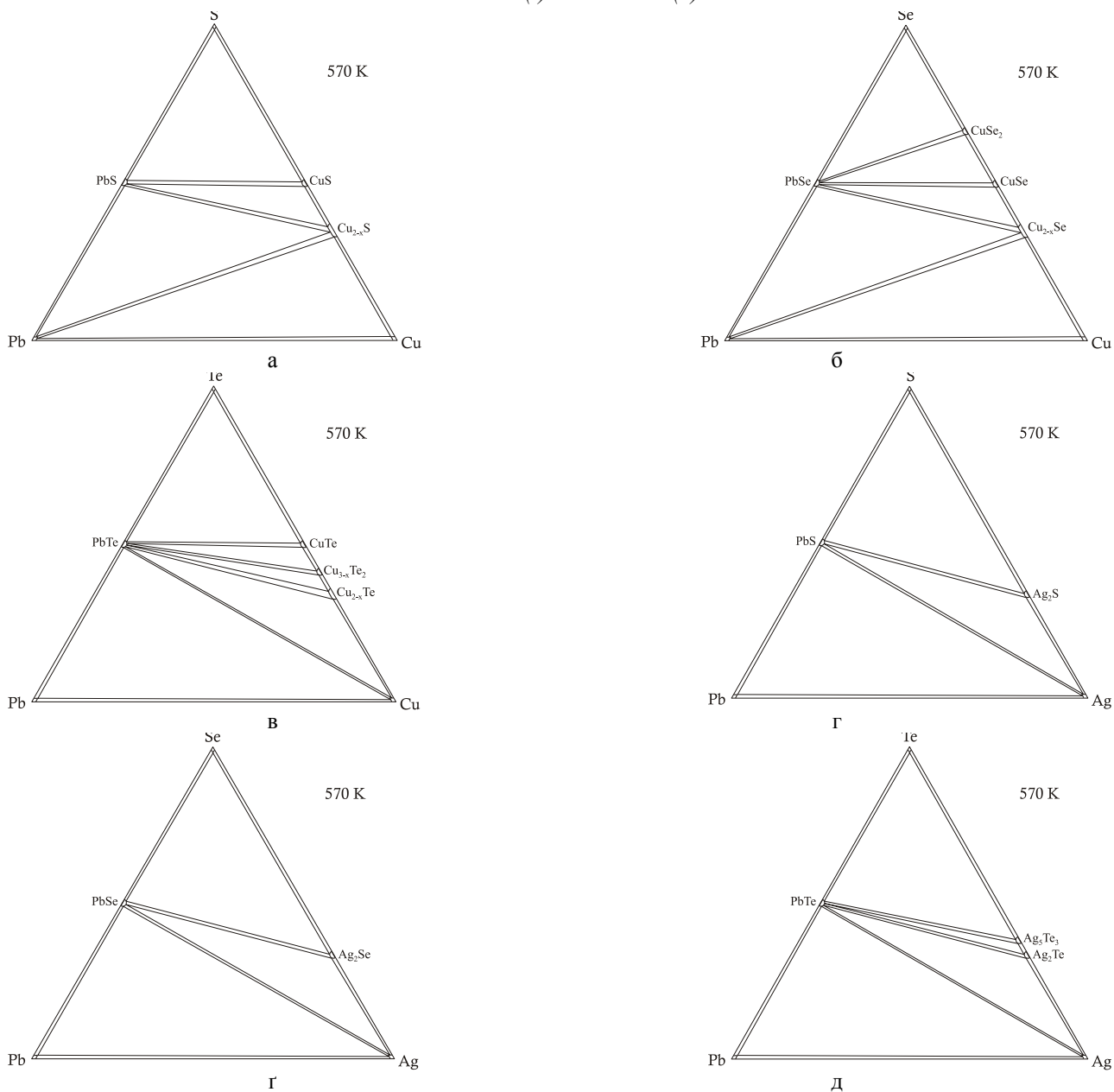


Рис. 2. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $Cu-Pb-S$ (а), $Cu-Pb-Se$ (б), $Cu-Pb-Te$ (в), $Ag-Pb-S$ (г), $Ag-Pb-Se$ (r) і $Ag-Pb-Te$ (д)

Підтверджено існування відомих із літератури тернарних сполук $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) (структ. тип $\text{Ni}_3\text{Ni}_2\text{S}_2$, прост. група $R\bar{3}m$). Нових тернарних сполук не виявлено. Кристалічні структури тернарних сполук $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) можна розглядати як похідні від найщільніших упаковок атомів. На рис. 3 показано елементарну комірку сполуки $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ та шари атомів S гексагональної топології. Шари атомів S розташовані в послідовності ...ABC... (тришарова найщільніша упаковка). Атоми Pb заповнюють усі октаедричні пустоти. Атоми Ni утворюють трикутники, центри яких розміщені в тетраедричних пустотах. Відстань між шарами атомів S різна, що можна пояснити наявністю атомів Ni між кожними двома шарами, які їх “розштовхують”.

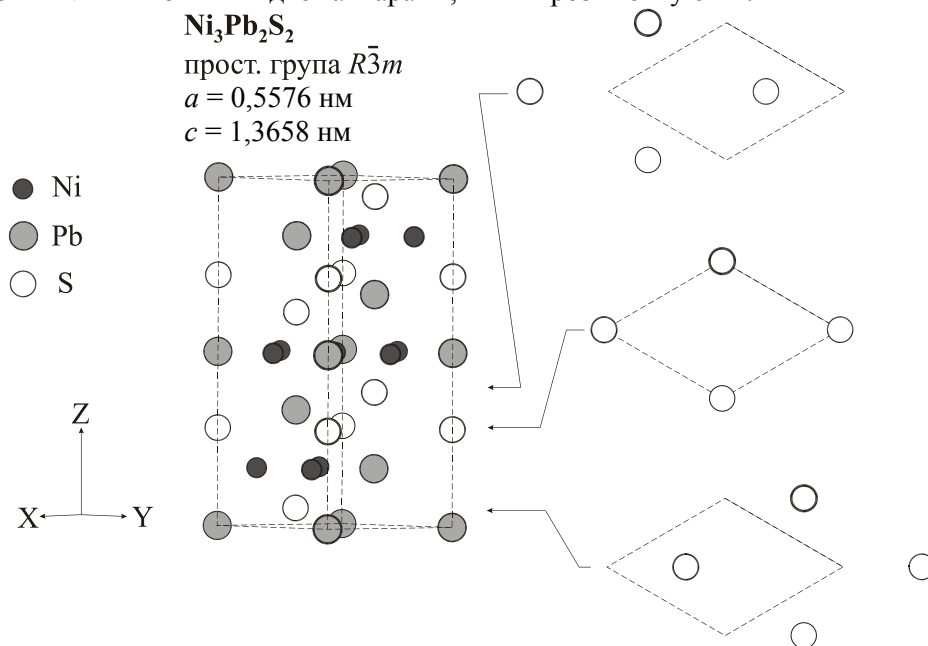


Рис. 3. Елементарна комірка сполуки $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ та шари атомів S гексагональної топології

Висновки. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{M-Pb-}\{\text{S}, \text{Se}, \text{Te}\}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ag}$). Підтверджено існування відомих із літератури тернарних сполук $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) (структ. тип $\text{Ni}_3\text{Ni}_2\text{S}_2$, прост. група $R\bar{3}m$). Нових тернарних сполук не виявлено.

Література

1. Villars P. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases // ASM International, Materials Park, OH.– 1997.– Vol. 1–2.
2. Massalsky T. B. Binary Alloy Phase Diagrams // American Society for Metals, Metal Park.– 1986.– Vol. 1–3.
3. Norén L., Withers R. L., García-García F. J., Larsson A.-K. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -NiAs related phases in the Co-Se system // Solid State Sciences.– 2002.– Vol. 4.– P. 27–36.
4. Gulay L. D., Olekseyuk I. D. Crystal structures of the compounds Ni_3Te_2 , $\text{Ni}_{3-\delta}\text{Te}_2$ ($\delta = 0,12$) and $\text{Ni}_{1,29}\text{Te}$ // J. Alloys Comp.– 2004.– Vol. 376.– P. 131–138.
5. Gulay L. D., Daszkiewicz M., Pietraszko A. Evidence of a centre of symmetry: redetermination of $\text{Ni}_{2,60}\text{Te}_2$ from single-crystal data // Acta Cryst.– 2007.– Vol. E63.– P. i188.
6. Peacock M. A., McAndrew J. On parkerite and shandite and the crystal structure of $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ // Am. Mineral.– 1950.– Vol. 35.– P. 425–439.
7. Range K.-J., Paulus H., Rau F., Zabel M. Crystal structure of nickel lead selenide (3/2/2), $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ // Z. Kristallogr.– 1997.– Vol. 212.– P. 136–136.

Статтю подано до редколегії
08.12.2008 р.