

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ МОНОКЛИННОЙ МОДИФИКАЦИИ МОНОСУЛЬФИДА ТАЛЛИЯ

Р.М. САРДАРЛЫ, А.П. АБДУЛЛАЕВ, Г.Г. ГУСЕЙНОВ, А.И. НАДЖАФОВ, Н.А. ЭЮБОВА

Сектор Радиационных Исследований  
Институт Физики АН Азербайджана  
370143, Баку, пр. Г.Джавида-31 "а"

Методами дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов выявлены условия синтеза и область существования моноклинной модификации системы Тl-S. Показано, что моноклинная фаза соединения TlS является структурным аналогом кристалла TlGaSe<sub>2</sub>. Рассмотрены всевозможные варианты формирования пакетов и природа фазовых переходов в моноклинной модификации соединения TlS.

Монохалькогениды таллия и их тройные аналоги типа АВХ<sub>2</sub> (где А-Tl; В-Ga, In; X-S, Se, Te), как характерные полупроводниковые соединения, в последние годы являются объектами многих исследований. Как известно, монохалькогениды таллия кристаллизуются в тетрагональной сингонии и образуют цепочечную структуру [1]. Весьма особой характеристикой этой структуры является нахождение атомов Тl в одно-, двух- и трехвалентном состоянии, соответственно, с координацией восемь и четыре (кубиктвдздр и тетраздр). С использованием этой особенности получен ряд тройных аналогов TlS, путем замещения трехвалентных атомов таллия атомами Ga, In, Fe и др., а одновалентных атомов Тl - К, Rb. Как и следовало ожидать, в структурном отношении они оказались различными, образуя цепочечную структуру типа TlSe, слоистую структуру типа TlGaSe<sub>2</sub> [2] и плотноупакованную структуру на базе неслоистого несимметричного варианта структуры типа MoS<sub>2</sub> [3].

Интересными оказались результаты исследования авторов [4,5], где обсуждаются эксперименты по синтезу моноклинного TlS, характер структурных фазовых превращений и физические свойства этой фазы. По данным авторов при комнатной температуре параметры моноклинной TlS следующие:  $a=11,018 \text{ \AA}$ ;  $b=11,039 \text{ \AA}$ ;  $c=4 \times 15,039 \text{ \AA}$ ;  $\beta=100,69^\circ$ . Иными словами, это - ни что иное, как восьмипакетный политип структуры типа TlGaSe<sub>2</sub>. Политип характеризуется наличием четырехкратного псевдопериода по оси "с". Принимая во внимание этот факт, следовало бы ожидать и возникновения политипа с периодом вдоль оси  $c=2 \times 15,039 \text{ \AA}$ . Авторы [4], на основе исследования зависимостей  $\epsilon(T)$ , показали, что моноклинный TlS при 318,6 К претерпевает фазовый переход первого рода и до температуры 341,1 К существует несоизмерная фаза, выше этой температуры происходит фазовый переход второго рода, где исчезает псевдопериод, т.е. ось "с" сокращается и остается структура типа TlGaSe<sub>2</sub>. В представленной работе ставится задача ответить на следующие вопросы: является ли моноклинная фаза низкотемпературной фазой соединения TlS, может ли осуществляться переход TlS<sub>моноклинный</sub> ↔ TlS<sub>тетрагональный</sub> и при каких условиях он происходит.

В литературе описаны два варианта диаграммы состояния системы Тl-S [5,6], которые не согласуются друг с другом, они нуждаются в уточнении, в них не обнару-

жены твердофазные превращения TlS. Но с другой стороны, фазовые превращения, если таковые имеются, должны быть отражены на диаграмме состояния. С этой точки зрения для уточнения диаграммы состояния системы Тl-S в области образования соединения TlS нами был синтезирован ряд сплавов, содержащих 47-53 ат.%S.

После установления этих важных моментов взаимодействия были синтезированы образцы четырех типов: TlS; TlS+2%S; TlS+4%S; TlS+6%S. Синтез сплавов проведен сплавлением элементов при 623 К в вакуумированных кварцевых ампулах при остаточном давлении 10<sup>-4</sup> мм.рт.ст. Сплавы отжигались при 343 К в течение 45 суток. Отожженные образцы исследовались методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов. Рентгендифрактометрические исследования всех четырех типов показали, что наиболее приемлемые результаты для моноклинной решетки получаются в образце состава с TlS+4%S. После этого заново были синтезированы поликристаллы TlS+4%S. Образцы были размолоты и помещены в вакуумированную ампулу и в течение десяти суток отжигались при температуре 261 К. После чего была снята рентгенограмма (рис. 1.1). Измерения проводились на дифрактометре ДРОН-3 при излучении CuK<sub>α</sub>. Рассчитанные межплоскостные расстояния рефлексов и их индексы в моноклинной субъединице приведены в таблице.

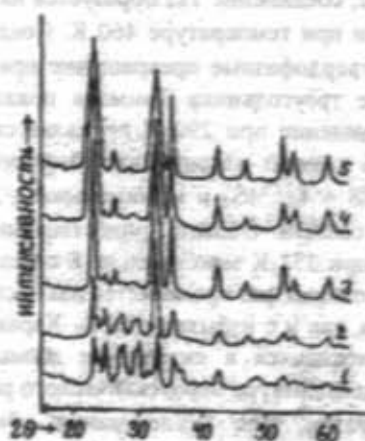


Рис. 1. Рентгендифрактограммы образцов типа TlS+4% S. (После отжига при различных температурах): 1- при 261К; 2- 303 К; 3- 323 К; 4- 373 К; 5- 423 К.

Таблица. Экспериментальные и литературные данные межплоскостных расстояний образцов типа TIS+4% S после отжига при различных температурах.

№	Экспериментальные данные						Литер. данные [7]		
	$d_{\text{эксп.}}$ при 283 К	h k l	$d_{\text{эксп.}}$ при 303 К	h k l	$d_{\text{эксп.}}$ при 423 К	h k l	$d_{\text{литер.}}$ тетр. TIS	h k l	
1	4.9279	2 0 1	3.927	2 2 0	3.8277	2 0 0	3.893	2 0 0	
2	3.7603	2 0 2	3.627	2 2 1	3.3958	0 0 2	3.396	0 0 2	
3	3.6449	2 2 0	3.408	3 1 0	3.1160	2 1 1	3.080	2 1 1	
4	3.5092	2 2 1	3.296	3 1 1	2.7587	2 2 0	2.746	2 2 0	
5	3.3070	3 1 0	3.249	3 1 2	2.5384	2 0 2	2.557	2 0 2	
6	3.1688	3 1 1	3.053	3 1 3	2.1283	2 2 2	2.140	2 2 2	
7	3.0562	3 1 2	3.022	3 1 4	1.9458	4 0 0	1.946	4 0 0	
8	2.9383	3 1 3	2.758	4 0 0	1.7371	4 2 0	1.745	4 2 0	
9	2.9122	3 1 4	2.504	4 0 2	1.6867	4 0 2	1.691	4 0 2	
10	2.8400	3 1 5	2.464	2 2 2	1.5537	4 2 2	1.550	4 2 2	
11	2.6650	4 1 0	2.138	4 0 7			1.446	2 2 4	
12	2.5481	3 3 1	1.949	4 4 0			1.374	4 4 0	
13	2.5108	4 0 2	1.892	4 4 1			1.296	6 0 0	
14	2.4057	3 1 4	1.834	4 4 2			1.277	4 4 2	
15	2.3026	4 2 1	1.740	6 2 0			1.229	6 2 0	
16	2.2496	4 2 2	1.680	6 2 3			1.212	1 2 4; 6 0 2	
17	2.2251	4 2 3	1.553	6 2 9			1.156	6 2 2	
18	2.1127	5 1 0							
19	1.87984	5 1 1							
20	1.85610	6 0 0							
21	1.77829	6 0 1							
22	1.72527	5 3 3							
23	1.67062	4 4 4							
24	1.59009	6 2 5							
25	1.53206	6 2 4							

Этот же образец заново был помещен в ампулу, откачен и отжигался при температуре 303 К в течение десяти суток, и снова был проведен рентгеновский анализ (рис.1.1). Эти опыты повторялись при температурах 323, 373 и 423 К. Соответствующие дифрактограммы приведены на рис.1.3;1.4;1.5.

ДТА проведен на приборе "Q-дериватограф" при неизменных условиях. Снимались кривые нагревания и охлаждения в интервале температур 286-623 К. Погрешность измерения температуры не превышала  $\pm 1$  К.

В результате ДТА была построена диаграмма состояния системы TI-S в области 47-53 ат.% S (рис.2). Как показано на рис.2, соединение TIS образуется на перитектической реакции при температуре 460 К. Соединение TIS претерпевает твердофазные превращения при 290 и 352 К. Построение треугольника Таммана показывает, что фазовое превращение при 290 К проявляется в сплавах 50-51,7 ат.% S и имеет максимальное значение при 51,2 ат.% S (т.е. TIS + 4ат.%S) и минимальное - для стехиометрического состава. Область существования фазового превращения при 352 К максимальна в стехиометрическом составе, однако она проявляется как в сплавах с избытком таллия, так и с избытком серы. Характерным отличием от имеющихся в литературе данных является также низкая температура перитектического распада TIS.

Таким образом, для исследования обнаруженных твердофазных превращений целесообразно использовать образцы, содержащие 50-51,2 ат.% S. Микроструктурный анализ образцов проведен на микроскопе МИМ-7. При проведении анализа были использованы отожженные об-

разцы. В качестве травителя использовался раствор  $H_2SO_4+K_2Cr_2O_7$ . Время травления составляло 1-2 мин.

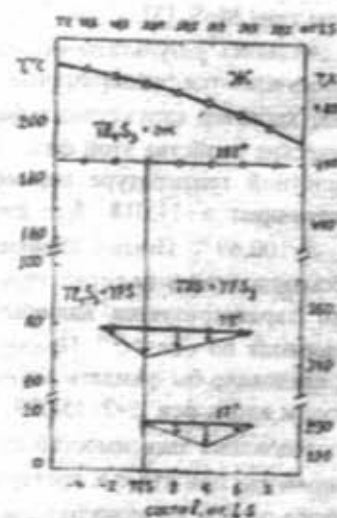


Рис.2. Диаграмма состояния системы TI-S в области образования TIS.

В результате МСА установлено, что в образцах, отожженных при 303 К, наблюдается сосуществование слоистой и игольчатой структур. В сплавах, отожженных при 423 К, наблюдается существование только игольчатой структуры. Во всех исследуемых образцах наблюдалась структура, свойственная сплавам с перитектическим характером плавления. Результаты рентгенодифрактометри-

ческого анализа приведены в таблице и рис. 1.

Визуальное рассмотрение дифракционной картины (рис. 1) выявляет, прежде всего, изменение характера дифракции от сложного до простого вида, т.е. сложная низкотемпературная фаза упрощается за счет исчезновения слабых отражений и при 353 К образец переходит в высокотемпературную фазу, данные которой полностью соответствуют рентгеновским данным тетрагональной TIS [7] (табл.). Отсутствие существенного изменения дифракционной картины не позволило в проведенных экспериментах обнаружить формирование несоизмеримой фазы. Самый простой вариант образования таких фаз может осуществляться изменением толщины пакетов в рассматриваемых структурных типах за счет присоединения полиэдрических слоев атомов  $Tl^{II}$  с аналогичными слоями.

Для выяснения возможных вариантов формирования пакетов и объяснения природы фазовых переходов моноклинной фазы TIS необходим тщательный кристаллохимический анализ структуры типа  $TlGaSe_2$ . Следует отметить, что приблизительный кристаллохимический анализ структуры типа  $TlGaSe_2$  сделан в работах [2,8]. Но эти анализы недостаточны для выяснения всего спектра структурного фазового перехода и возможности образования несоизмеримой фазы.

Каждый пакет в структуре связан с идентичными пакетами слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями и состоит из двух также идентичных слоев полиэдров металлических атомов. В направлении оси "с" в этих слоях все халькогены с одной стороны полиэдрического слоя находятся в одной плоскости, а с другой стороны - в координации с  $Tl^{II}$  и  $Tl^{II}(Ga)$ , так что они отличаются по позиционному уровню. Выделенные слои идентичны и состоят из колонок призм атомов  $Tl^{II}$  и цепи тетраэдров атомов  $Tl^{II}(Ga)$ . В случае  $TlGaSe_2$  эти слои соединены друг с другом поворотом на  $90^\circ$ , в результате чего образуются пакеты, в которых тетраэдры, объединяясь общими вершинами, формируют  $(Tl_4S_{10})Ga_4Se_{10}$  группы, которые соединяются через пустые полуоктаэдры, являющиеся "шапочками" одной из трех граней призм. Тетраэдрические группы  $Tl_4S_{10}$  формируются так, что между ними образуются октаэдрические пустоты, удобные для  $Tl^{II}$ , In, Ga, Fe и подобных металлов.

Призмы атомов  $Tl^{II}$  чередуются полуоктаэдрами, соединенными по граням призм. В данном случае нахождение атомов в тетраэдрах и призмах придает структуре большее напряжение, поскольку расстояние  $Tl^{II}-Tl^{II} = 3,80 \text{ \AA} = Tl^{II}-Tl^{II}$  не очень выгодно по энергетическим соображениям, при ионных радиусах  $Tl^{II} = 1,36 \text{ \AA}$ ;

$Tl^{II} = 1,05 \text{ \AA}$ . И, по всей видимости, одной из причин неустойчивости структуры и образования политипов является именно это соображение.

Кроме описанного варианта формирования пакетов в модельном представлении имеются еще три варианта, в двух из которых не изменяются кристаллографические параметры, т.е. толщина пакетов остается такой же как и в случае  $TlGaSe_2$ . Первый вариант образуется параллельным соединением, т.е. без поворота на  $90^\circ$  слоев пакета, где призматические колонки ложатся друг на друга подобно структуре  $GaSe$ ,  $MoS_2$ ,  $TlInS_2$  и, в этом варианте образуются тетраэдрические группы  $Tl_4S_{10}$  с той разницей, что они, объединяясь ребрами, образуют димеризованные ленты тетраэдров с аналогичными октаэдрическими пустотами.

Второй вариант формируется смещением слоев пакета на длины равных ребер призм или же тетраэдров. В этом варианте все призмы одной грани соединяются полуоктаэдрами, и координационное число атомов  $Tl^{II}$  увеличивается от шести до семи. В указанных вариантах, по-видимому, угол моноклинности уменьшается, и тетрагональность структуры увеличивается.

Третий - последний вариант может образоваться в результате объединения верхнего слоя первого пакета с нижним слоем второго пакета. В этом случае колонки призм атомов  $Tl^{II}$  соединяются с цепями тетраэдров атомов  $Tl^{II}$ , образуя пакет, толщина которого несколько меньше, чем в трех предыдущих вариантах. Изменение толщины пакета достигается за счет того, что в этом случае халькогены призм и тетраэдров находятся в различных уровнях (разница составляет  $-1,75 \text{ \AA}$ ). В процессе синтеза и выращивания монокристаллов осуществляется один из этих вариантов в отдельности, или же совместно. Наличие различных данных о политипии и фазовых переходах в подобных типах структур, весьма возможно, является следствием указанных положений.

Что же касается дифрактометрических данных по исследованию температурного поведения поликристаллического TIS, то, исходя из них, можно заключить следующее: а) TIS в поликристаллическом состоянии ниже 320 К представляет собой политип с параметром  $c=4 \times 15,04 \text{ \AA}$ , б) повышение температуры способствует сокращению псевдопериодов по оси "с", за счет чего структура оказывается четырех- и двухпакетным политипом и в конечной стадии, т.е. примерно при 353 К, она переходит в тетрагональную фазу. Отметим, что переход моноклинной структуры в тетрагональную может осуществляться выравниванием координат атомов  $Tl^{II}$  по оси "с".

- [1] H.Hahn and W. Klinger. Z. Anorg.(Allg) Chem., 1949, v. 260, p. 110.
- [2] L. Müller and H. Hahn. Z. Anorg. (Allg) Chem., 1978, v. 438, p. 258.
- [3] W.H. Bragg. Atomic Structure of Minerals, 1937, 77.
- [4] S. Kashida, K. Nakamura. S.Solid State Commun., 1992, v. 82, p. 127-130.
- [5] М.Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. М., Металлургиядат, 1962.

- [6] П.И. Федоров, М.В. Мохосов, Ф.П. Алексеев. Химия галлия, индия и таллия. Изд. "Наука" СО Новосибирск, 1977.
- [7] H.Hahn and W. Klinger. Z. Anorg. Chem., 1949, v. 260, p. 116.
- [8] W. Henkel, H.D. Hocheiner, C. Carlone, A. Werner, S. Ves and H.G. Schnering. Phys.Rev., 1982, v. 1326, p.3211.

R.M. Sardarli, A.P. Abdullayev, Q.Q. Hüseynov, A.I. Nəcəfov, N.A. Eyyubova

## MONOSULFİD TALLIUMUN MONOKLİN MODİFİKASIYASININ MÖVCUD OLMA OBLASTININ ALINMASI VƏ TƏDQIQI

Differensial-termoqrafik, rentgenoqrafik və mikrostruktur analiz metodlarının köməyi ilə Ti-S sisteminin alınma üsulları və bu sistemdə monoklin modifikasiyanın mövcud olma oblastrı aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, TiS-də olan monoklin faza TiGaSe<sub>2</sub>-nin quruluş fazasına analogdır. TiS birləşməsinin monoklin modifikasiyasında paketlərin formalaşmasının bütün mümkün olan variantlarına və faza keçidlərinin təbiətinə baxılmışdır.

R.M. Sardarli, A.P. Abdullayev, G.G. Guseynov, A.I. Nadjafov, N.A. Eyubova

## THE OBTAINING AND INVESTIGATION OF EXISTENCE RANGE OF MONOSULFIDE TALLIY MONOCLINE MODIFICATION

The sintez conditions and existence range of monocline modification of TiS-system have been revealed by differential-thermal, x-ray-phase methods and by microstructure analysis. It has been shown that monocline phase of TiS has a structural analogy with TeGaSe<sub>2</sub>. All possible ways of pockets formation and phase transforming nature in monocline modification of TiS have been studied.

Дата поступления: 08.10.97

Редактор: М.К. Керимов

Диференціально-термографічний, рентгенографічний та мікροструктурний аналіз методів за допомогою яких отримано Ti-S систему та в цій системі виявлено моноклінну модифікацію. Встановлено, що моноклінна фаза TiS структурно аналогічна фазі TeGaSe<sub>2</sub>. Вивчено всі можливі способи утворення пакетів та природу фазових перетворень при моноклінній модифікації TiS. Розглянуто всі можливі варіанти фазових переходів та природу фазових перетворень при моноклінній модифікації TiS.

Результати дослідження діаграм Ti-S системи та в цій системі виявлено моноклінну модифікацію. Встановлено, що моноклінна фаза TiS структурно аналогічна фазі TeGaSe<sub>2</sub>. Вивчено всі можливі способи утворення пакетів та природу фазових перетворень при моноклінній модифікації TiS. Розглянуто всі можливі варіанти фазових переходів та природу фазових перетворень при моноклінній модифікації TiS.

Диференціально-термографічний, рентгенографічний та мікροструктурний аналіз методів за допомогою яких отримано Ti-S систему та в цій системі виявлено моноклінну модифікацію. Встановлено, що моноклінна фаза TiS структурно аналогічна фазі TeGaSe<sub>2</sub>. Вивчено всі можливі способи утворення пакетів та природу фазових перетворень при моноклінній модифікації TiS. Розглянуто всі можливі варіанти фазових переходів та природу фазових перетворень при моноклінній модифікації TiS.

Результати дослідження діаграм Ti-S системи та в цій системі виявлено моноклінну модифікацію. Встановлено, що моноклінна фаза TiS структурно аналогічна фазі TeGaSe<sub>2</sub>. Вивчено всі можливі способи утворення пакетів та природу фазових перетворень при моноклінній модифікації TiS. Розглянуто всі можливі варіанти фазових переходів та природу фазових перетворень при моноклінній модифікації TiS.

- [1] R.M. Sardarli, A.P. Abdullayev, G.G. Guseynov, A.I. Nadjafov, N.A. Eyubova, *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, v. 138, p. 1-10.
- [2] L. Müller and H. Hönl, *Z. Anorg. (Allg.) Chem.*, 1978, v. 438, p. 324.
- [3] W.H. Burg, *Atomic Structure of Minerals*, 1977, p. 117.
- [4] Z. Karišik, A. Karišikova, *Solid State Commun.*, 1991, v. 82, p. 127-130.
- [5] M. Karišik, K. Karišikova, *Physica Scripta*, 1992, v. 45, p. 1-4.
- [6] R.M. Sardarli, A.P. Abdullayev, G.G. Guseynov, A.I. Nadjafov, N.A. Eyubova, *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, v. 138, p. 1-10.
- [7] R.M. Sardarli, A.P. Abdullayev, G.G. Guseynov, A.I. Nadjafov, N.A. Eyubova, *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, v. 138, p. 1-10.
- [8] W. Hoesel, H.D. Hönl, *Z. Anorg. (Allg.) Chem.*, 1978, v. 438, p. 324.