

# РОЗДІЛ I

## Неорганічна хімія

УДК 546:536.42(546.49.13+546.49.22.23.24+546.815.13)

**О. В. Білоусов** – студент V курсу хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Л. В. Піскач** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

### Фазові рівноваги в системах $\text{HgCl}_2\text{--HgS(Se, Te)--PbCl}_2$

*Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки*

Використовуючи результати диференційно-термічного та рентгенофазового аналізу, побудовано фазові діаграми перерізів  $\text{Hg}_3\text{S(Se, Te)}_2\text{Cl}_2\text{--PbCl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4\text{--PbCl}_2$ . Перерізи є квазібінарними, евтектичного типу зі значними областями розшарування в рідкому стані. Встановлено фазові рівноваги в квазіпотрійних системах  $\text{HgCl}_2\text{--HgS(Se, Te)--PbCl}_2$  при 570 К.

**Ключові слова:** T–x діаграма, диференційний термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз, квазібінарний переріз, евтектика.

**Билоусов А. В., Піскач Л. В. Фазовые равновесия в системах  $\text{HgCl}_2\text{--HgS(Se, Te)--PbCl}_2$ .** Используя результаты дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, построены фазовые диаграммы разрезов  $\text{Hg}_3\text{S(Se, Te)}_2\text{Cl}_2\text{--PbCl}_2$  и  $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4\text{--PbCl}_2$ . Разрезы квазибинарные, эвтектического типа со значительными областями расслоения в жидком состоянии. Установлены фазовые равновесия в квазитройных системах  $\text{HgCl}_2\text{--HgS(Se, Te)--PbCl}_2$  при 570 К.

**Ключевые слова:** T–x диаграмма, дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, квазибинарный разрез, эвтектика.

**Bilousov O. V., Piskach L. V. Phase Diagram of the  $\text{HgCl}_2\text{--HgS(Se, Te)--PbCl}_2$  Systems.** Phase diagrams of the  $\text{Hg}_3\text{S(Se, Te)}_2\text{Cl}_2\text{--PbCl}_2$  and  $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4\text{--PbCl}_2$  sections were constructed using the results of differential thermal and X-ray phase analysis. The sections are quasi-binary of the eutectic type, with significant liquid stratification regions. Phase equilibria in the quasi-ternary systems  $\text{HgCl}_2\text{--HgS(Se, Te)--PbCl}_2$  at 570 K were determined.

**Key words:** T–x diagram, differential thermal analysis, X-ray phase analysis, quasi-binary section, eutectic.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Серед складних неорганічних сполук значний науковий і прикладний інтерес проявляється до тернарних фаз, зокрема до халькогалогенідів меркурію, що вже знайшли практичне використання. Створення на їх основі нових більш ефективних функціональних матеріалів потребує всебічної інформації щодо характеру хімічної взаємодії компонентів у складних системах, побудови відповідних діаграм склад–властивість.

Сферою нашого інтересу є дослідження тернарних систем  $\text{HgCl}_2\text{--PbCl}_2\text{--HgS(Se, Te)}$ , вивчення яких ще не проводилося. Тернарні сполуки, що утворюються на обмежуючих  $\text{HgCl}_2\text{--HgS(Se, Te)}$ , мають іонний характер провідності, характеризуються значною оптичною активністю, великими показниками заломлення, широким діапазоном прозорості у видимій та ІЧ-областях і є перспективними матеріалами для фотоелектродів електрохімічних перетворювачів сонячної енергії, іонселективних сенсорів, фотоелектрохімічних реєстраторів зображення тощо [1–3].

**Метою** нашої роботи є дослідження характеру взаємодії у ряду політермічних та ізотермічних перерізів тернарних систем  $\text{HgCl}_2\text{--PbCl}_2\text{--HgS(Se, Te)}$ .

**Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** З усіх обмежуючих систем сполуки утворюються лише у системах  $\text{HgS}(\text{Se}, \text{Te})\text{-HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  плавляться конгруентно при 821, 873 та 903 К [4]; кристалізуються в кубічній сингонії (ПГ  $I2_13$ ) [4; 5]. Для  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  характерне  $\alpha$ - $\beta$ -поліморфне перетворення при 628 К (ПГ  $Pm3n$ ) [6; 7]. Її  $\gamma$ -модифікація є метастабільною [4; 7]. У системі  $\text{HgTe-HgCl}_2$  існує ще одна сполука  $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4$ , що утворюється перитектично при 585 К та кристалізується у ромбічній структурі (ПГ  $Pbca$ ) [4; 7].

**Матеріали і методи.** Для синтезу сплавів систем використовували відповідні меркурій (II) халькогеніди, меркурій (II) та плюмбум (II) галогеніди. Компонування шихти здійснювали на аналітичних терезах ВЛР-200 із точністю до  $\pm 0,00005$  у кварцові ампули з розрахунку отримання 1 г продукту. Для обґрунтованого вибору режиму синтезу використовували відомі в літературі дані про Т-х діаграму стану систем  $\text{HgS}(\text{Se}, \text{Te})\text{-HgCl}_2$ ,  $\text{Hg-S}(\text{Se}, \text{Te})$ ,  $\text{Hg-Cl}$ ,  $\text{Pb-Cl}$  [4; 9–11]. Синтезували сплави однотемпературним методом у шахтній печі шляхом нагрівання шихти зі швидкістю 20–30 К/год. Максимальна температура синтезу становила 900 К. Витримка при максимальній температурі – 3–5 год. Охолодження проводили зі швидкістю 10–20 К/год до 570 К, при якій здійснювали гомогенізуючий відпал протягом 250 год. Після цього ампули зі зразками загартовували у холодній воді. У результаті отримали компактні полікристалічні зразки, придатні для дослідження фізико-хімічних властивостей.

Вивчали отримані сплави методами рентгенофазового (РФА) та диференційного термічного (ДТА) аналізів. РФА зразків проводили методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН 4-13 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, Ni – фільтр, Si – еталон, 2/22-сканування в діапазоні кутів  $10 \leq 2\theta \leq 70^\circ$ , крок –  $0,05^\circ$ , час експозиції – 1 с). ДТА проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey (Pt/Pt-Rh термопари, еталон). Еталоном слугував попередньо прожарений при 1173 К  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Як реперні речовини використовувалися Sn, Cd, Te, Sb, NaCl, Ag, Cu.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** На основі рентгенівського фазового аналізу побудовано ізотермічні перерізи систем  $\text{HgS}(\text{Se}, \text{Te})\text{-PbCl}_2\text{-HgCl}_2$  при 570 К (рис. 1–3). Фазовий аналіз сплавів обмежуючих систем  $\text{PbCl}_2\text{-HgCl}_2$  та  $\text{HgS}(\text{Se}, \text{Te})\text{-PbCl}_2$  показав, що всі зразки є двофазними. Нових сполук у них не утворюється. Для прикладу (рис. 4) наведено дифрактограми зразків системи  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2\text{-PbCl}_2$ . Двофазними є зразки також систем  $\text{Hg}_3\text{S}(\text{Se}, \text{Te})_2\text{Cl}_2\text{-PbCl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4\text{-PbCl}_2$ . На рентгенограмах видно наявність у проміжних сплавах рефлексів вихідних сполук, а також послідовну зміну їх інтенсивності, що свідчить про відсутність нових сполук на цих перерізах. Усі інші зразки всередині синтезованих систем є трифазними. У системі  $\text{HgS-PbCl}_2\text{-HgCl}_2$  є два трифазні поля, п'ять двофазних рівноваг та чотири однофазних. Система  $\text{HgSe-PbCl}_2\text{-HgCl}_2$  аналогічна до попередньої. У системі  $\text{HgTe-PbCl}_2\text{-HgCl}_2$  є три трифазних поля, сім двофазних рівноваг та п'ять однофазних.

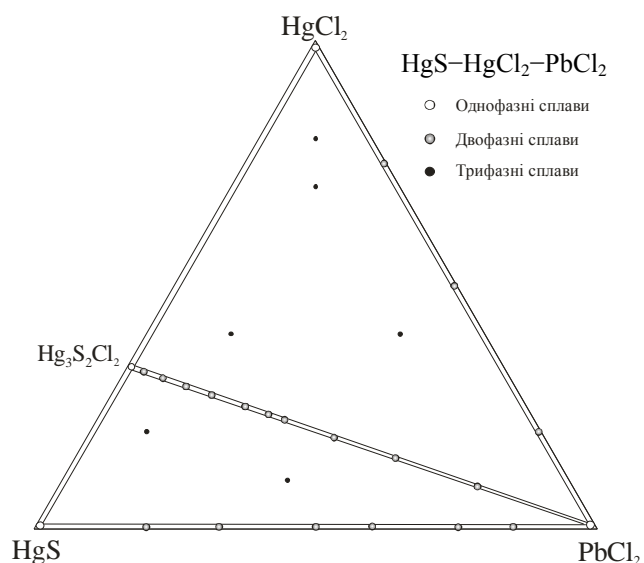


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи  $\text{HgS-PbCl}_2\text{-HgCl}_2$  (570 К)

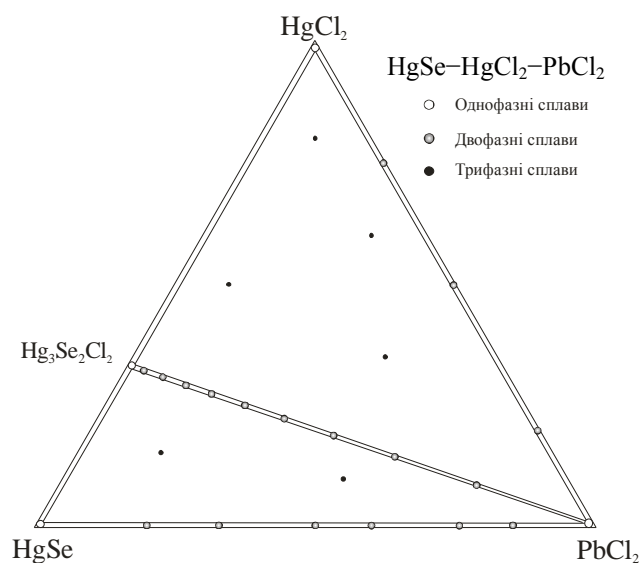


Рис. 2. Ізотермічний переріз системи  $\text{HgSe-PbCl}_2\text{-HgCl}_2$  (570 К)

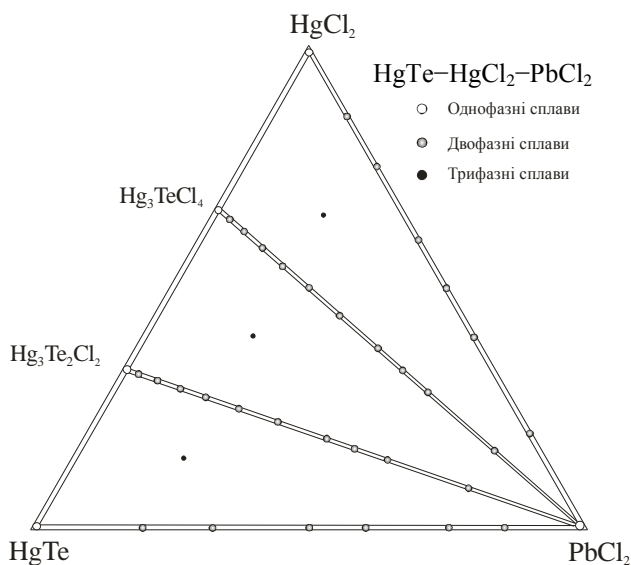


Рис. 3. Ізотермічний переріз системи  $HgTe-PbCl_2-HgCl_2$  (570 K)

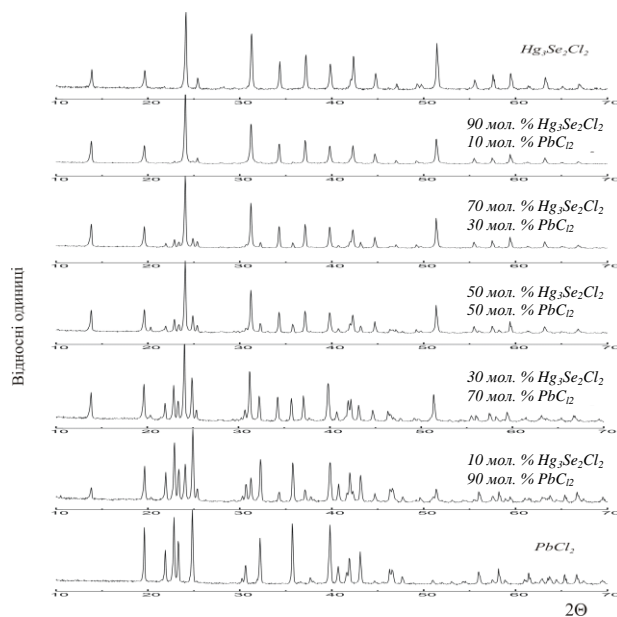


Рис. 4. Дифрактограми зразків перерізу  $Hg_3Se_2Cl_2-PbCl_2$

На основі диференційно-термічного аналізу побудовано діаграми стану систем  $Hg_3S(Se,Te)_2Cl_2-PbCl_2$  та  $Hg_3TeCl_4-PbCl_2$ . У системах присутня евтектична взаємодія (рис. 5–8), що зміщена в бік низькоплавкого компонента, та спостерігається значна область розшарування в рідкому стані. У системі  $Hg_3Te_2Cl_2-PbCl_2$  є ймовірність утворення ендотермічної сполуки ( $Hg_{12}PbTe_8Cl_{10}$ ) у температурному інтервалі 656–695 K, склад якої визначався побудовою трикутника Таммана. На основі вихідних сполук існує незначна розчинність (до 5 мол. %), про що свідчить зміщення піків на дифрактограмах зразків поблизу плумбум (II) хлориду та халькогалогенідів меркурію.

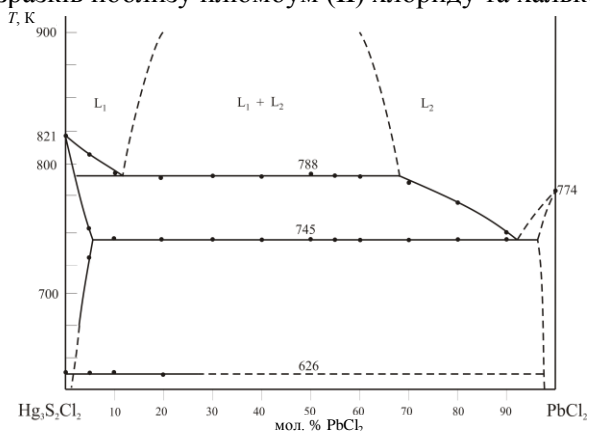


Рис. 5. Діаграма стану системи  $Hg_3S_2Cl_2-PbCl_2$

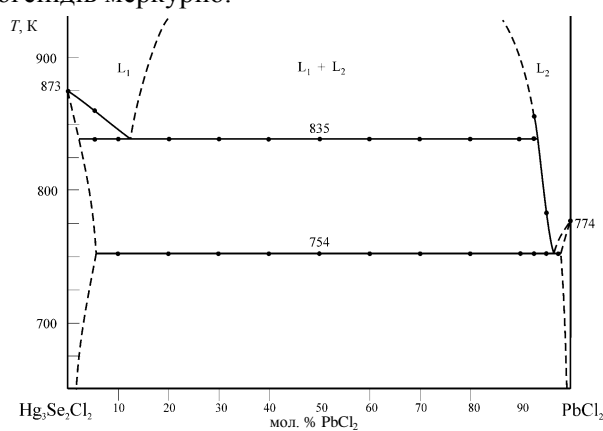


Рис. 6. Діаграма стану системи  $Hg_3Se_2Cl_2-PbCl_2$

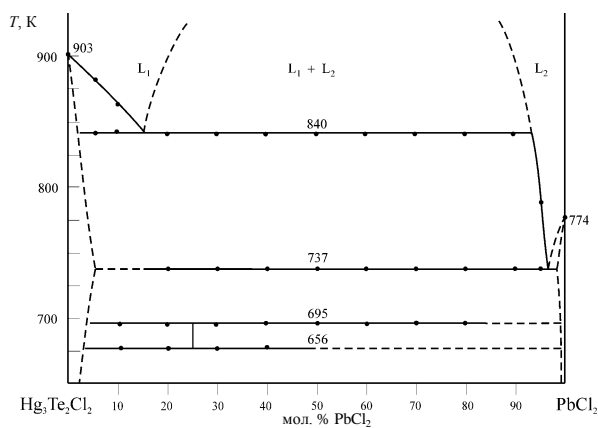


Рис. 7. Діаграма стану системи  $Hg_3Te_2Cl_2-PbCl_2$

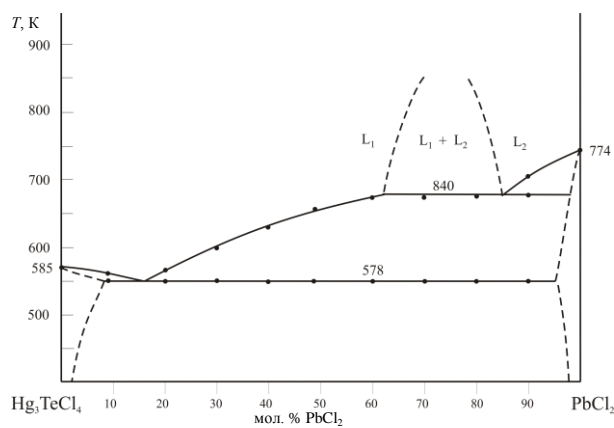


Рис. 8. Діаграма стану системи  $Hg_3TeCl_4-PbCl_2$

### 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. Турияница. – 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 crystallogr. – 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  $\text{HgS-HgTe-HgCl}_2$  и кристаллическая структура соединений  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4$  // Журнал неорганической химии. Сер. Хім. – 1996. – Т. 41, № 2. – С. 287–293.
8. Carlsson E. The growth of  $\text{HgS}$  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.

17. Onoda M., Ishii M., Pattison P., Shibata K., Yamamoto K. and Shapuis G. Superspace – group Approach to the Phase Transition of  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  // J. of Solid State Chem.– 1999.– Vol. 146.– P. 355–362.
18. Строк О., Змій О., Олексеюк І. Взаємодія компонентів на перерізі  $\text{CuGaSe}_2\text{–GeSe}_2$  // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім.– № 39.– С. 72–76.

Статтю подано до редколегії  
08.12.2008 р.

УДК 546:536

**О. В. Парасюк** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Л. В. Пискач** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Я. Є. Романюк** – професор Швейцарської федеральної лабораторії тестування і вивчення матеріалів, м. Дюбендорф (Швейцарія);

**І. Д. Олексеюк** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**С. В. Волков** – академік НАНУ, директор Інституту загальної та неорганічної хімії НАНУ імені В. Вернадського;

**В. І. Пехньо** – член-кореспондент НАНУ, заступник директора інституту загальної та неорганічної хімії НАНУ імені В. Вернадського

## Складні халькогеніди як перспективні матеріали для сонячних елементів

*Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки*

Проведено огляд сучасного стану виробництва сонячних елементів та місце у ньому тонкоплівкових фотовольтаїчних комірок на основі складних халькогенідів. Визначено основні проблеми у дослідженні та пошуку цих матеріалів та показано деякі власні результати, що можуть стати базою для створення СЕ із покращеними характеристиками.

**Ключові слова:** сонячні елементи, фотовольтаїка, гетероперехід, халькогеніди.

**Парасюк О. В., Пискач Л. В., Романюк Я. Є., Олексеюк І. Д., Волков С. В., Пехньо В. І. Сложные халькогениды как перспективные материалы для солнечных элементов.** Проведен обзор современного состояния производства солнечных элементов и место в нем тонкопленочных фотовольтаичных ячеек на основе сложных халькогенидов. Определены основные проблемы в исследовании и поиске таких материалов и показаны некоторые собственные результаты, которые могут стать базой для создания СЕ с улучшенными характеристиками.

**Ключевые слова:** солнечные элементы, фотовольтаика, гетеропереход, халькогениды.

**Parasyuk O. V., Piskach L. V., Romanyuk Y. E., Olekseyuk I. D., Volkov S. V., Pekhnyo V. I. Complex Chalcogenides as Promising Materials for Solar Cells.** A review of the modern state of the solar cell production and the place in it of the thin-film photovoltaic cells based on complex chalcogenides is presented. Major challenges in the search for and the investigation of such materials are defined, and our results are presented that may be the basis for the creation of solar cells with improved characteristics.

**Key words:** solar cells, photovoltaics, heterojunction, chalcogenides.

**Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** Альтернативні та відтворювальні джерела енергії, такі як енергія вітру, сонячного світла, гідро- і геотермальна енергія все більше привертають до себе увагу. Інтерес до них викликаний з одного