

М.В. Поторій¹, П.М. Милян², С.Ф. Мотря², В.В. Товт², С.М. Гасинець³

Фазові рівноваги у системах з участю тетрарних сполук типу $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$, де $Me^I - Cu, Ag; Me^{III} - In, Cr$

¹ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, пл. Народна, 3, 88000, Ужгород, Україна;

²НДІ фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ “Ужгородський національний університет”, вул. Підгірна, 46, 88000, Ужгород, Україна, тел.: (03122) 3-41-57, e-mail: pet-milyan@yandex.ru;

³Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, Замкові сходи, 4а, 88000, Ужгород, Україна

Методами фізико-хімічного аналізу вивчено взаємодію у 6 квазіподвійних системах: $CuInP_2S_6-AgInP_2S_6$, $AgInP_2Se_6-CuInP_2Se_6$, $CuCrP_2S_6-AgCrP_2S_6$, $AgInP_2S_6-AgInP_2Se_6$, $CuInP_2S_6-CuInP_2Se_6$, $CuCrP_2S_6-CuInP_2S_6$ на предмет вивчення утворення між ними твердих розчинів. Пояснено характер взаємодії у вказаних системах в залежності від різних факторів.

Ключові слова: фазові рівноваги, система, тетрарна сполука.

Стаття поступила до редакції 27.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

Вступ

Зростаючі потреби сучасної електронної техніки стимулюють дослідження в напрямку синтезу нових складних неорганічних сполук, які володіють комплексом необхідних параметрів. Теоретичною основою одержання нових матеріалів є діаграми “склад-властивість”. При цьому значна увага приділяється утворенню твердих розчинів на основі вихідних та проміжних фаз. Відомо, що в області твердих розчинів спостерігається неперервна зміна властивостей від складу, а це сприяє створенню на їх основі перспективних для практичного застосування матеріалів з передбачуваними властивостями.

Серед складних неорганічних сполук значний науковий інтерес в останнє десятиріччя проявляється до тетрарних фосфоровмісних гексатіо-(селено)гіподифосфатів типу $Me^I Me^{III} P_2 S_6 (Se_6)$, де $Me^I - Cu, Ag; Me^{III} - In, Cr$.

Аналіз електронної будови атомів, іонних та ковалентних радіусів, електронегативностей складових компонентів, кристалохімічних даних тетрарних сполук, подібність хімічного зв'язку і складу вихідних речовин вказують на можливість утворення на їх основі твердих розчинів.

В даній роботі приведені результати вивчення фізико-хімічної взаємодії в квазіподвійних системах на основі сполук $Cu(Ag)In(Cr)P_2 S_6 (Se_6)$.

I. Експериментальна частина

Одержання сплавів в досліджуваних системах проводили у три етапи. На першому етапі з

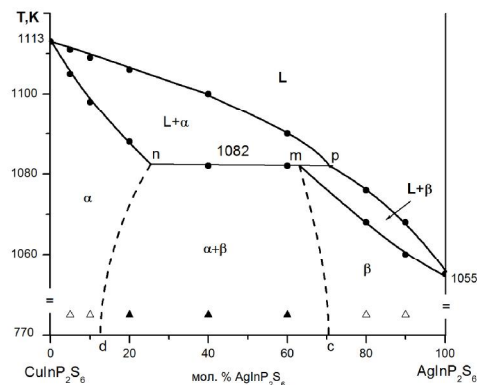


Рис. 1. Діаграма стану системи $CuInP_2S_6-AgInP_2S_6$.

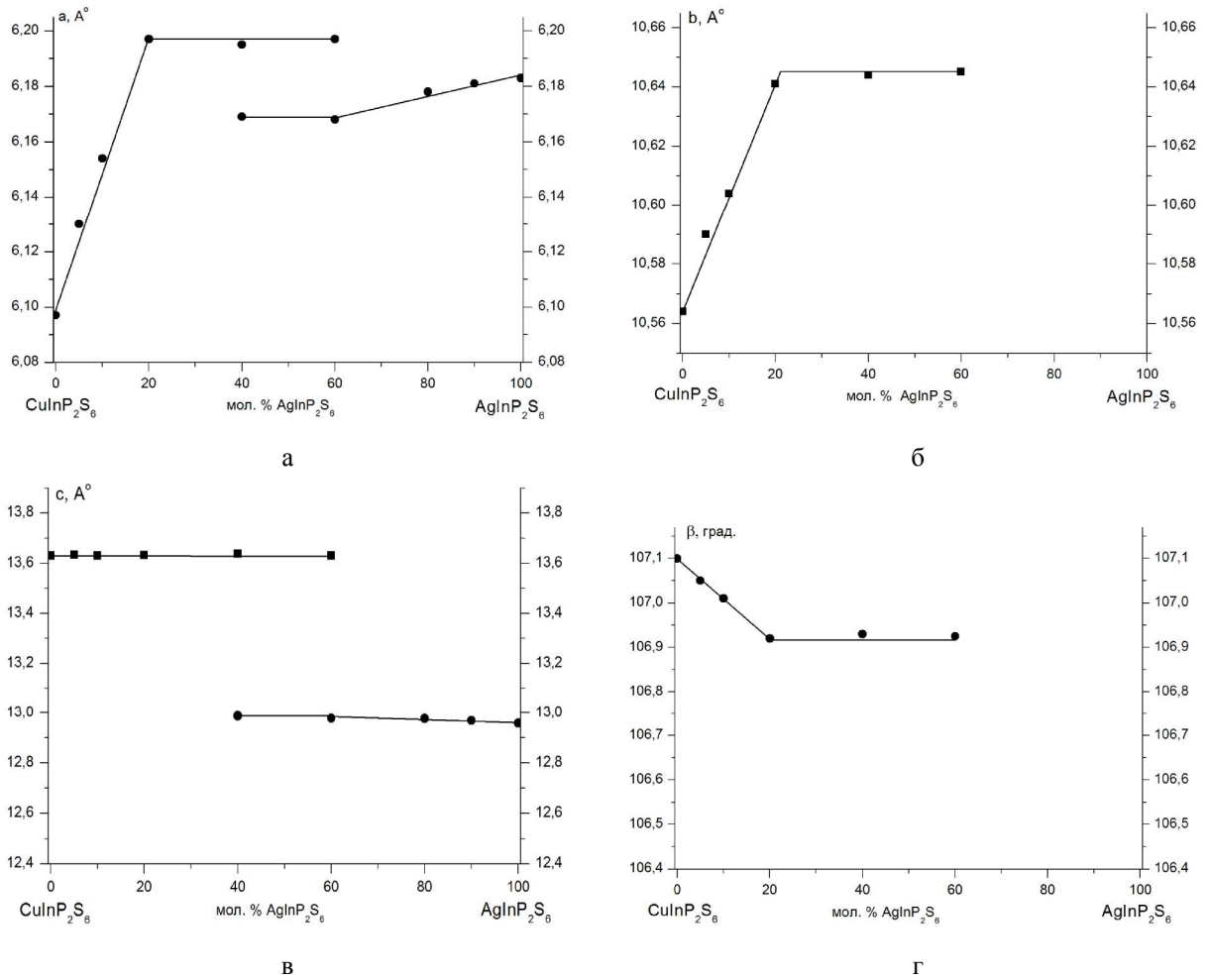


Рис. 2. Концентраційні зміни параметрів комірки сплавів системи CuInP₂S₆-AgInP₂S₆.

елементарних компонентів синтезували тернарні сполуки типу Me^IMe^{III}S₂(Se₂); на другому – з одержаних тернарних шляхом додавання до них

відповідні сплави. Вибір методу синтезу обумовлений тим, що бінарні сульфіді і селеніді металів мають високі температури плавлення (наприклад, T_{пл.}(In₂S₃)=1360 K; T_{пл.}(In₂Se₃)=1270 K), що спричиняє високі температури синтезу сплавів, а при наявності у вихідній шихті елементарних сірки (селену) і фосфору це може призвести до вибуху ампули.

На всіх трьох етапах синтезу використовувався двоштановий метод у печі шахтного типу. Для запобігання конденсації газової фази, що утворюється під час реакції, верхній кінець ампули підтримували при температурі на ~50 K вище, ніж у зоні синтезу. Одержання сплавів відбувалось з довготривалими витримками при температурах, які забезпечували утворення бінарних сполук (670 K); тернарних і частково тетрарних сполук (870 K). Для завершення хімічної реакції між вихідними компонентами максимальне нагрівання для селеновмісних систем складало ~1000 K, для сірковмісних – 1100 K. Витримка при максимальних температурах складала 2-3 тижні. Одержані сплави на протязі 15-18 діб піддавались гомогенізуючому відпалу при температурі 770 K з послідуною закалкою в холодну воду.

Для дослідження сплавів було використано диференціально-термічний (ДТА), рентгенофазовий

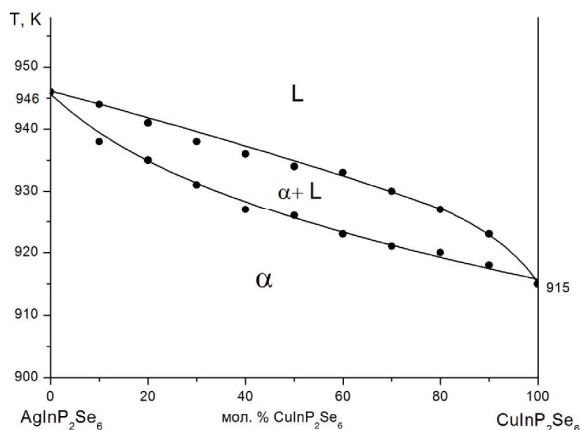
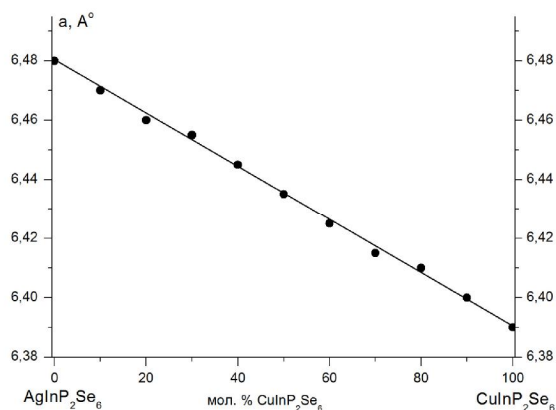
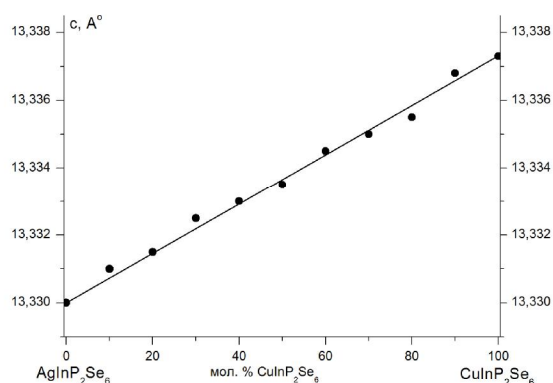


Рис. 3. Діаграма стану системи AgInP₂Se₆-CuInP₂Se₆.

стехіометричних кількостей фосфору і халькогену отримували тетрарні сполуки Me^IMe^{III}P₂S₆(Se₆); на третьому – шляхом змішування тетрарних сполук у певних молярних співвідношеннях синтезували



а



б

Рис. 4. Зміна параметрів елементарної комірки сплавів системи $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$:

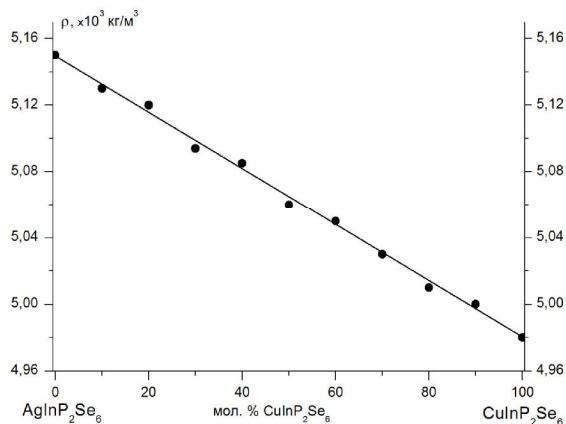


Рис. 5. Концентраційна залежність питомої ваги сплавів системи $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$.

(РФА) аналізу та визначення густини.

У досліджених системах утворюються тверді розчини заміщення, які реалізуються заміщенням однозарядних катіонів ($\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$), дво зарядних аніонів ($\text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{Se}^{2-}$) та трьохзарядних катіонів ($\text{In}^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}$).

На рис. 1 приведена діаграма стану системи CuInP_2S_6 - AgInP_2S_6 [1].

Досліджувана система характеризується обмеженою взаємною розчинністю сполук з

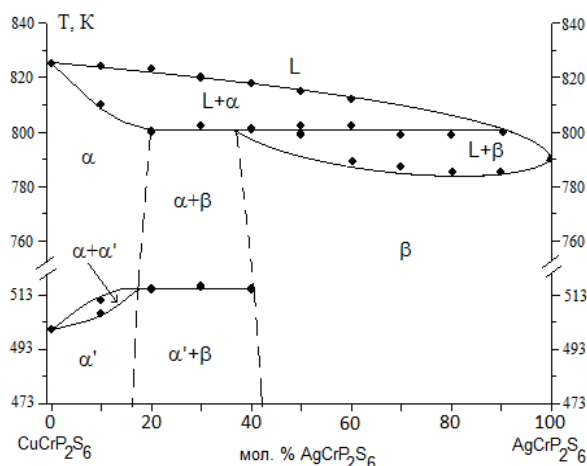


Рис. 6. Діаграма стану системи CuCrP_2S_6 - AgCrP_2S_6 .

перитектичним перетворенням $L+\alpha \leftrightarrow \beta$ при температурі 1082 К. При температурі перитектичної реакції розчинність AgInP_2S_6 в CuInP_2S_6 (α -твердий розчин) складає ~25 мол. %, а при температурі відпалу (770 К) – 12 мол. %. Область β -твердих розчинів при температурі перитектичної реакції складає ~35 мол. %, а при температурі відпалу ~30 мол. %.

На рис. 2 (а-г) приведена концентраційна зміна параметрів елементарної комірки сплавів в системі CuInP_2S_6 - AgInP_2S_6 . Результати РФА корелюють з даними диференціально-термічного аналізу.

Питома вага сплавів, визначена пікнометричним методом, лежить у межах $3,425 \text{ г/см}^3$ (CuInP_2S_6) до $3,694 \text{ г/см}^3$ (AgInP_2S_6).

Діаграма стану системи $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ приведена на рис.3 [2].

Система характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів між вихідними сполуками.

На рис. 4 приведена зміна параметрів елементарної комірки сплавів в системі $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$.

На рис. 5 показана концентраційна залежність питомої ваги сплавів системи $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$.

На рис.6 приведена діаграма стану системи CuCrP_2S_6 - AgCrP_2S_6 [3].

Вона характеризується перитектичним типом взаємодії ($T_{\text{пер.}}=800 \text{ К}$) з утворенням обмежених твердих розчинів катіон-катіонного заміщення $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$ на основі вихідних сполук. Область α -твердих розчинів при перитектичній реакції складає ~15 мол. % AgCrP_2S_6 ; область β -твердих розчинів – ~60 мол. % CuCrP_2S_6 .

Для α -твердих розчинів при температурі 513 К спостерігається перитектоїдний розпад α в α' -твердий розчин.

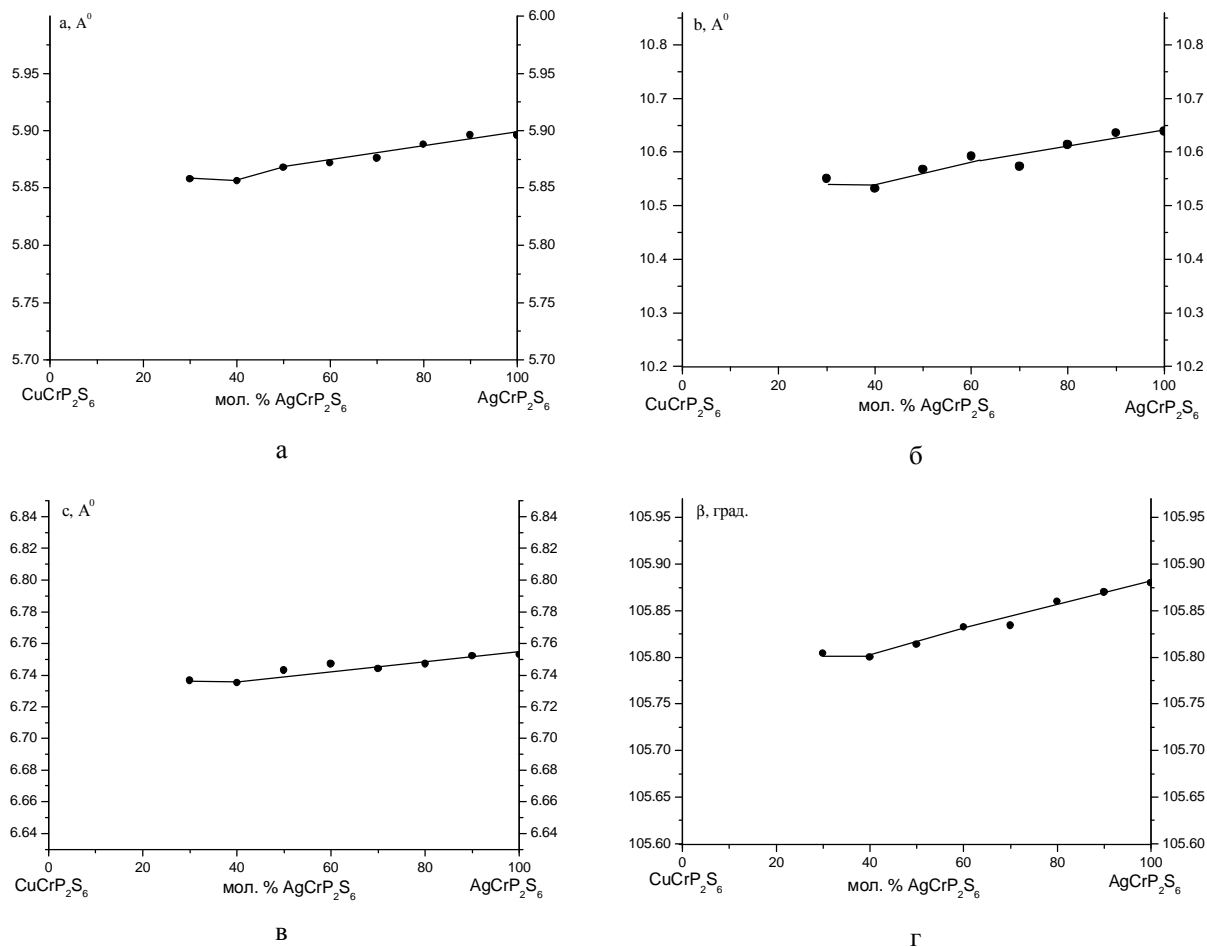


Рис. 7. Концентраційна зміна параметрів комірки в області β -твердих розчинів системи CuCrP_2S_6 - AgCrP_2S_6 : а – параметру a ; б – параметру b ; в – параметру c ; г – кута β .

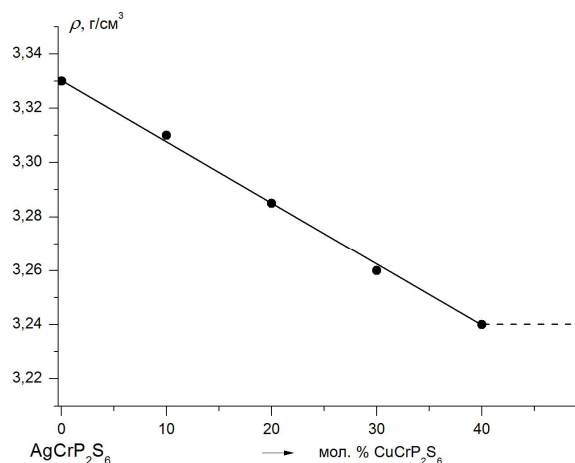


Рис. 8. Концентраційна залежність питомої ваги сплавів системи AgCrP_2S_6 - CuCrP_2S_6 в області β -твердих розчинів.

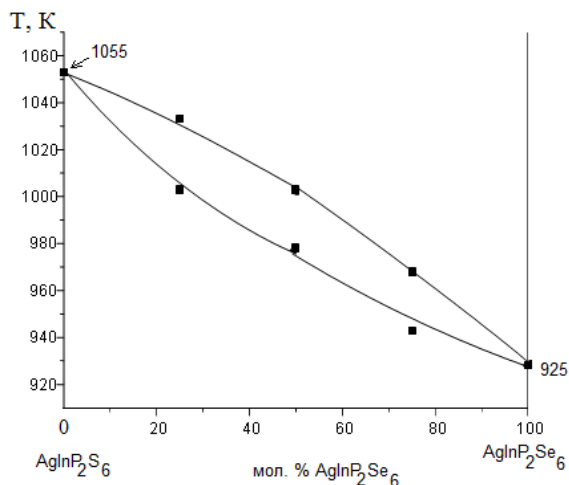


Рис. 9. Діаграма стану системи AgInP_2S_6 - $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$.

Якщо введення AgCrP_2S_6 понижує температуру кристалізації граничного α -твердого розчину, а введення CuCrP_2S_6 , навпаки, підвищує температуру кристалізації β -твердого розчину, то рідка фаза L_p виявляється в перитектичній рівновазі з цими кристалами:

$L_p + \alpha \leftrightarrow \beta$. Рідина L_p розчиняє α кристали твердого розчину, що випадають при більш високій температурі, і одночасно виділяє кристали β -твердого розчину.

На рис. 7 (а-г) приведена зміна параметрів елементарної комірки в області утворення β -твердих

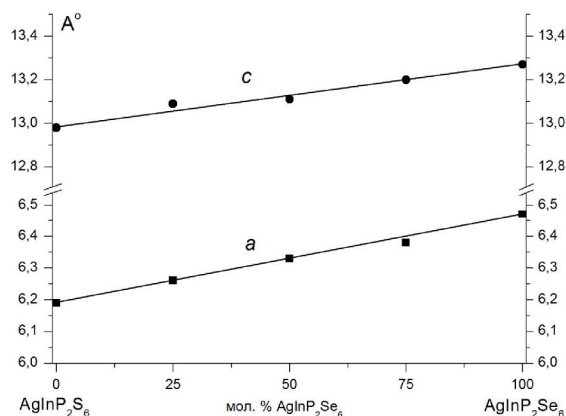


Рис. 10. Зміна параметрів елементарної комірки сплавів системи AgInP_2S_6 - $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$.

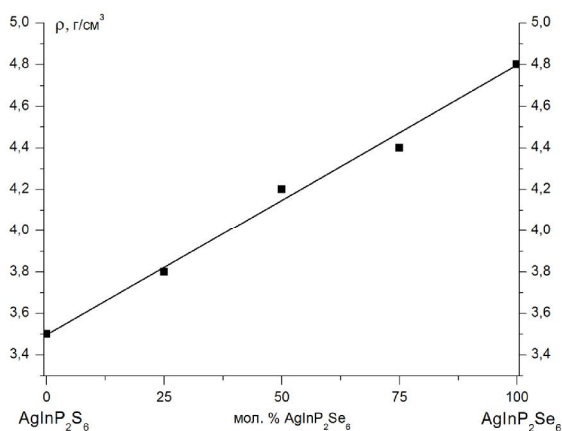


Рис. 11. Залежність питомої ваги сплавів системи AgInP_2S_6 - $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ від їх складу.

розчинів для системи CuCrP_2S_6 - AgCrP_2S_6 .

При температурі відпалу 670 К сполука AgCrP_2S_6

розчиняє ~57 мол. % CuCrP_2S_6 . Розчинність срібловмісної сполуки AgCrP_2S_6 у CuCrP_2S_6 не зафіксовано, оскільки при температурі відпалу вона, очевидно, менша 10 мол. %.

Параметри комірок β-твердих розчинів лежать в межах $a = 5,93$ - $5,89$; $b = 10,64$ - $10,53$; $c = 6,73$ - $6,80$ Å; $b = 105,81$ - $105,93$ °.

Концентраційна зміна питомої ваги сплавів системи AgCrP_2S_6 - CuCrP_2S_6 в області β-твердих розчинів приведена на рис.8.

На рис. 9 приведена діаграма стану системи AgInP_2S_6 - $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ [4].

Фізико-хімічна взаємодія в системі характеризується утворенням неперервних рядів твердих розчинів між вихідними сполуками.

На рис. 10 приведена зміна параметрів елементарної комірки сплавів системи AgInP_2S_6 - $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$, а на рис. 11 – зміна їх густини.

Система CuInP_2S_6 - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ досліджена в роботі [5], а її діаграма стану приведена на рис.12.

Система характеризується перитектичним типом взаємодії з утворенням широких областей твердих розчинів на основі вихідних сполук. Температура перитектичної реакції відповідає 1019 ± 5 К. Концентраційні межі утворення твердих розчинів при температурі відпалу 670 ± 5 К становлять: на основі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (α-твердий розчин) до 60 мол. % CuInP_2S_6 , а на основі CuInP_2S_6 (β-твердий розчин) – до 18 мол. % $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$.

Концентраційна залежність параметрів ґратки твердих розчинів у системі CuInP_2S_6 - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ приведено на рис. 13.

Із систем, у яких відбувається взаємне заміщення трьохвалентних металів, вивчена тільки одна система, а саме CuCrP_2S_6 - CuInP_2S_6 [6], діаграма стану якої приведена на рис. 14.

Дана квазіподвійна система характеризується евтектичним типом взаємодії з широкою ділянкою

Таблиця

Характеристика вихідних тетрарних сполук $\text{Cu}(\text{Ag})\text{In}(\text{Cr})\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$

№ п/п	Формула сполуки	Хар-р утв., T (K)	Пр. гр.	Параметри комірки, Å				Z	ρ, г/см ³		\bar{n}	ΔX
				a	b	c	β, °		експ.	теор.		
1	CuInP_2S_6	синтек. 1113	Cc	6.096	10.564	13.629	107.1	4	3.45	3.46	3.3	0.667
2	$\text{CuInP}_2\text{Se}_6$	конгр. 915	$P\bar{3}1c$	6.402	-	13.350	-	2	5.01	5.02	3.9	0.567
3	CuCrP_2S_6	конгр. 1100	C2/c	6.091	10.556	13.633	107.1	4	3.10	3.14	3.2	0.700
4	AgInP_2S_6	конгр. 1055	$P\bar{3}1c$	6.191	-	12.954	-	2	3.64	3.69	3.4	0.633
5	$\text{AgInP}_2\text{Se}_6$	конгр. 946	$P\bar{3}1c$	6.483	-	13.330	-	2	4.98	5.19	4.0	0.533
6	AgCrP_2S_6	конгр. 1058	P2/c	6.745	10.632	5.842	105.9	2	3.34	3.40	3.3	0.667

\bar{n} – середнє значення головного квантового числа;

ΔX – степінь іонності хімічної сполуки.

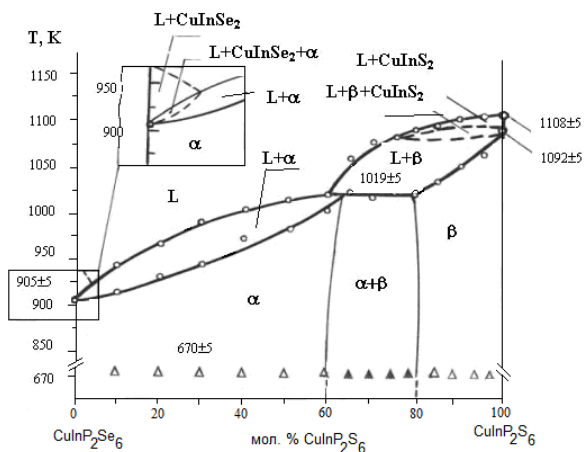


Рис. 12. Діаграма стану системи CuInP_2S_6 - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$.

твердих розчинів на основі CuCrP_2S_6 (α -твердий розчин). При температурі відпалу (770 ± 5 К) CuCrP_2S_6 розчиняє до 80 мол. % CuInP_2S_6 , а при евтектичній температурі – до 82 мол. % відповідно. З боку CuInP_2S_6 розчинність другого компоненту практично не спостерігається.

На рис. 15 приведено концентраційні залежності

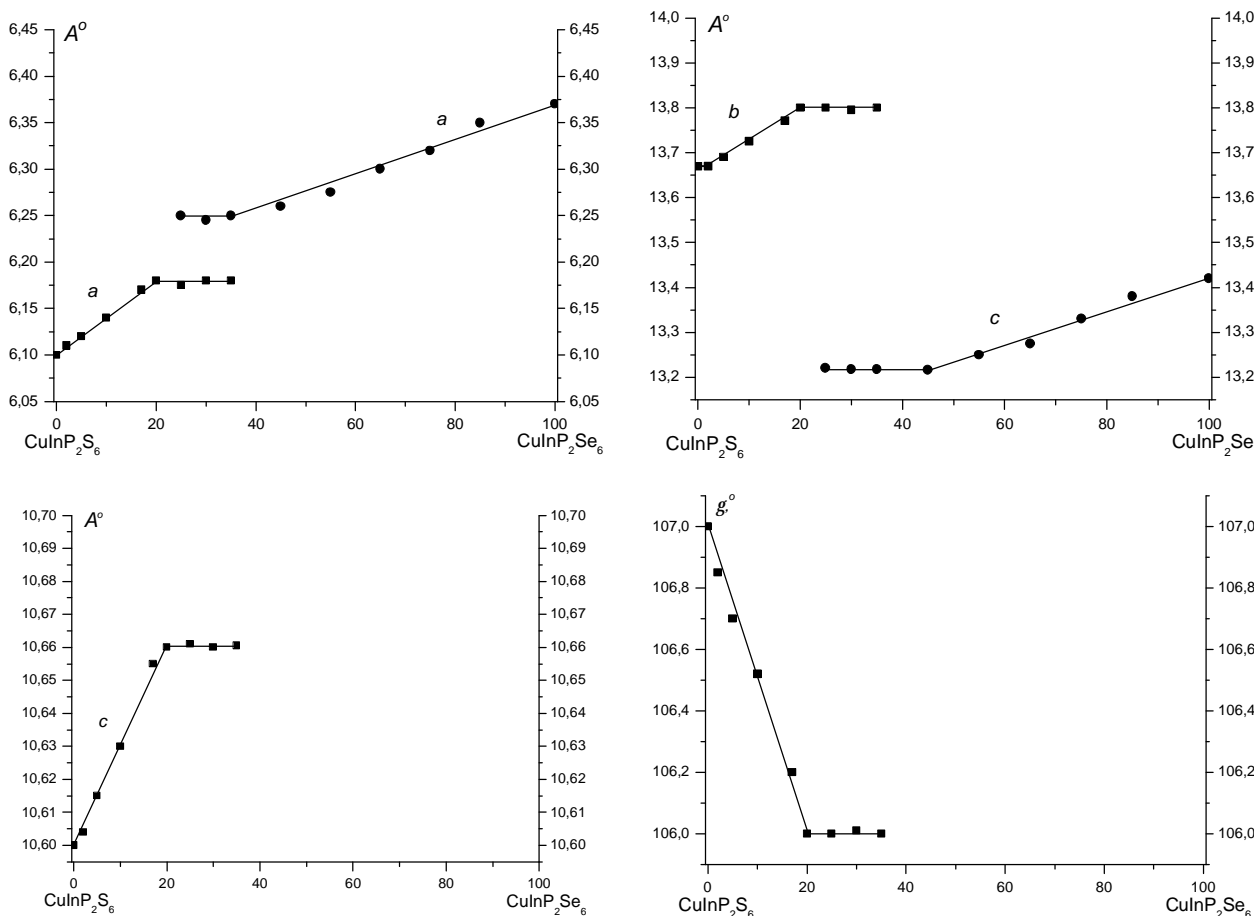


Рис. 13. Концентраційна залежність параметрів ґратки твердих розчинів в системі CuInP_2S_6 - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$.

параметрів елементарних комірок α -твердих розчинів.

II. Результати та їх обговорення

За типом хімічної взаємодії діаграми стану досліджених квазіподвійних систем можна розділити на три типи:

1. Утворення неперервних рядів твердих розчинів.
2. Перитектична взаємодія з обмеженою розчинністю вихідних компонентів.
3. Евтектична взаємодія з обмеженою розчинністю вихідних компонентів.

У табл. приведена характеристика вихідних тетраарних сполук, між якими досліджено фізико-хімічну взаємодію.

Основною умовою утворення твердих розчинів між сполуками є однотипність хімічного зв'язку.

Вона визначається залежністю $\bar{n} = f(\rho)$, де \bar{n} – середнє значення головного квантового числа, ρ – питома вага сполуки.

Оскільки у складі сполук кількість атомів фосфору, сірки або селену однакова, то фактично ми отримуємо залежність \bar{n} від маси ваги першого компоненту. Умовно ця залежність виражає степінь металічності хімічних зв'язків (рис.16).

Практично прямолінійна залежність $\bar{n} = f(\rho)$ однозначно показує на однотипність хімічних

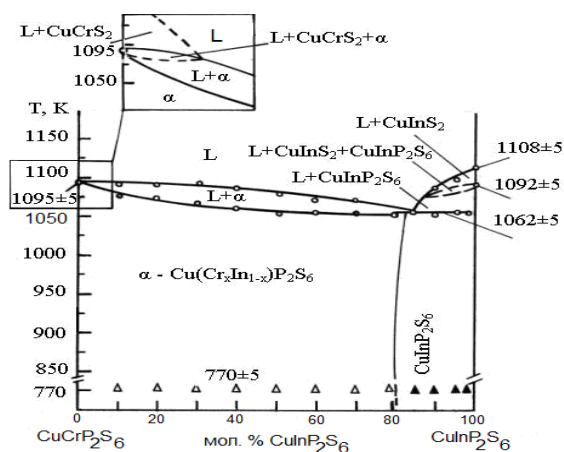


Рис. 14. Діаграма стану системи CuCrP_2S_6 - CuInP_2S_6 .

зв'язків у всіх сполуках.

Утворення неперервних рядів твердих розчинів у

мають близькі значення середнього головного квантового числа та практично однакову будову зовнішнього енергетичного рівня іонів [7]. Додатковою умовою утворення неперервних рядів твердих розчинів є також близькість поляризаційних властивостей іонів, що заміщуються. Різниця у поляризаційних властивостях іонів, що взаємозаміщуються, не сприяє утворенню неперервних твердих розчинів.

Для пояснення перитектичної взаємодії в системах CuInP_2S_6 - AgInP_2S_6 , CuCrP_2S_6 - AgCrP_2S_6 та CuInP_2S_6 - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, перш за все, слід звернути увагу на неізоструктурність вихідних тетрарних сполук, на різний характер їх утворення та на велику різницю у температурах плавлення, на значну різницю у радіусах взаємозамінюваних катіонів, на різницю в їх електровід'ємностях, та значну різницю у значеннях середнього головного квантового числа та іонної складової хімічного зв'язку. Всі ці фактори свідчать про обмежену взаємну розчинність вихідних сполук

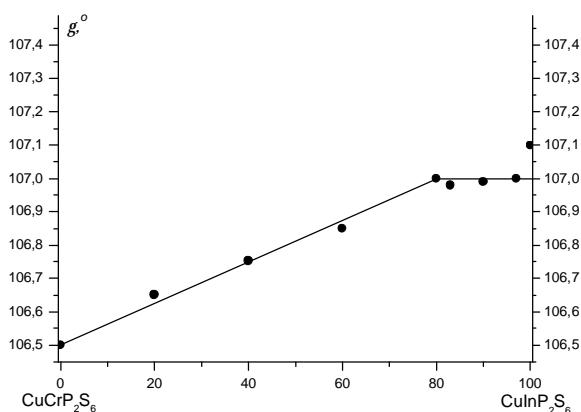
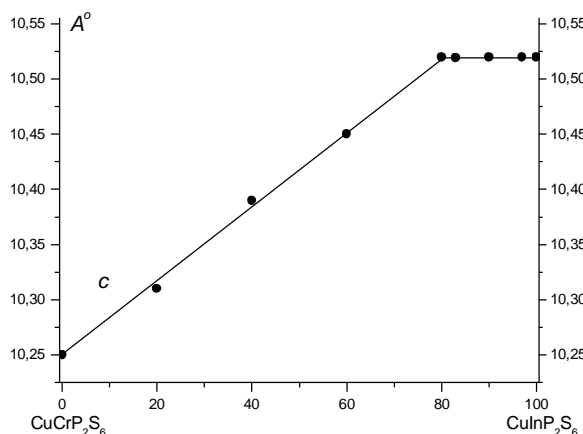
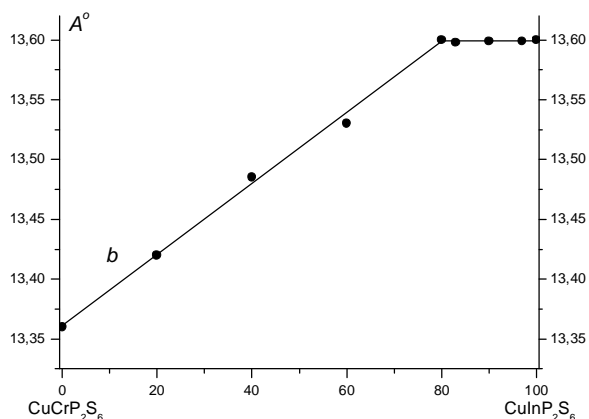
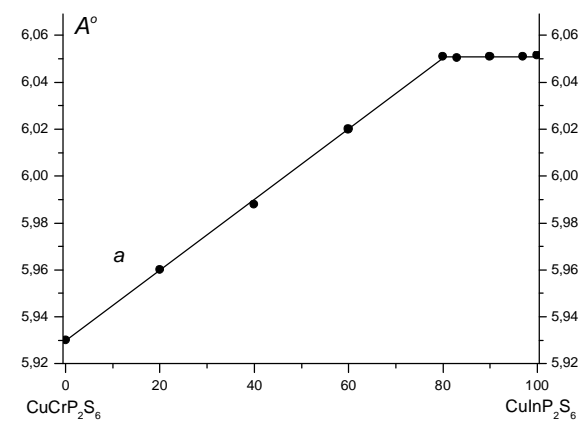


Рис. 15. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок α -твердих розчинів в системі CuCrP_2S_6 - CuInP_2S_6

системах $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ та AgInP_2S_6 - $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ пояснюється тим, що при однаковому типі хімічного зв'язку всі три сполуки плавляться конгруентно, кристалізуються в однакових просторових групах, розмірний фактор Δr для цих сполук менше 15 %, різниця електровід'ємностей практично $\leq 0,1$; вони

[8].

Межі заміщення дуже обмежуються у випадку ізоморфізму – різна кристалохімічна структура компонентів. Цей ефект близько зв'язаний з енергією поліморфного перетворення. У цьому випадку процес розчинення можна представити у вигляді

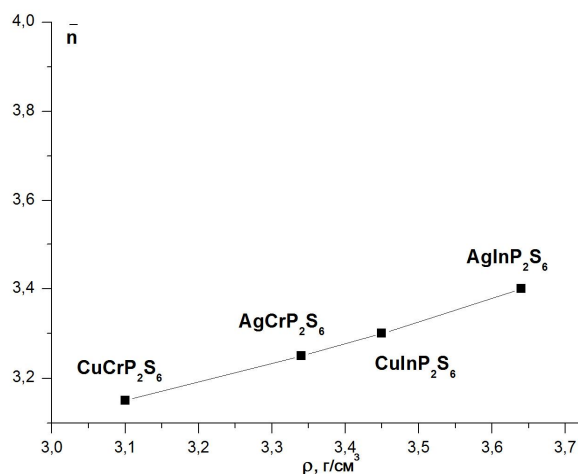


Рис. 16. Залежність середнього значення головного квантового числа від питомої ваги сполук Cu(Ag)In(Cr)P₂S₆(Se₆).

кількох послідовних етапів: спочатку треба перевести кристал домішкового компоненту у структуру основного, тобто заставити його здійснити поліморфний перехід, затративши на це енергію, а лише потім дозволити йому замістити основний компонент у кристалі, на що потребує енергія, зв'язана з геометричним і електронним видами деформації змішаного кристалу.

Затрати енергії при входженні більшого атома в структуру з меншим хазяїном більша, ніж при входженні меншого атома у структуру з більшим атомом.

Якщо координаційні числа компонентів різні, то розширюється поле стійкості на основі твердого розчину з більшим координаційним числом за рахунок зменшення поля стійкості з меншим координаційним числом [7].

Пояснити евтектичну взаємодію в системі CuCrP₂S₆-CuInP₂S₆ можна тим, що температури плавлення вихідних компонентів близькі: T_{пл}(CuInP₂S₆)=1113 К; T_{пл}(CuCrP₂S₆)=1000 К. Крім того, іони, що взаємно заміщаються, значно відрізняються іонними радіусами: r(In⁺³)=0,92 Å, r(Cr⁺³)=0,64 Å, та електронною будовою (In – p-елемент, Cr – d-елемент).

Поторій М.В. – доктор хімічних наук, професор;
Милян П.М. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Мотря С.Ф. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Товт В.В. – науковий співробітник;
Гасинець С.М. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] І.П. Приц, С.М. Гасинець, М.В. Поторій, В.В. Товт, С.Ф. Мотря, І.І. Мезей, Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія", 18, 178 (2007).
- [2] С.Ф. Мотря, І.П. Приц, С.М. Гасинець, М.В. Поторій, Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія", 18, 188 (2007).
- [3] С.Ф. Мотря, І.П. Приц, М.В. Поторій, П.М. Милян, В.В. Товт, Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія", 26, 26 (2011).
- [4] І.П. Приц, М.В. Поторій, В.В. Товт, С.Ф. Мотря, Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія", 17, 21 (2007).
- [5] С.Ф. Мотря, І.П. Приц, Ю.В. Ворошилов, М.В. Поторій, Й.С. Балог, В.В. Товт, ЖНХ. 49(3), 533 (2004).
- [6] С.Ф. Мотря, Ю.В. Ворошилов, Й.С. Балог, І.П. Приц, Ю.М. Височанський, В.О. Худолій, УХЖ. 69(6), 75 (2003).
- [7] Ю.В. Ворошилов, В.И. Павлинин, Основы кристаллографии и кристаллохимии. Рентгенография кристаллов (Изд-во КНТ, Киев, 2011).
- [8] В.С. Урусов, Теоретическая кристаллохимия (Изд-во МГУ, Москва, 1987).

M.V. Potorij, P.M. Milyan, S.F. Motrya, V.V. Tovt, S.M. Hasinets

Phase Equilibria in Me^IMe^{III}P₂S₆(Se₆) Systems Which Include Quaternary Compounds (Me^I - Cu, Ag; Me^{III} - In, Cr)

¹Uzhgorod National University, Department of Chemistry, Narodna, 3, 88000, Uzhgorod, Ukraine;

²Research Institute for Physics and Chemistry of Solids, Uzhgorod National University,

Pidgirna, 46, 88000, Uzhgorod, Ukraine; tel.: (03122) 3-41-57, e-mail: pet-milyan@yandex.ru;

³Uzhgorod Science and Technology Center Materials Optical Media Institute for Information Recording of NAS of Ukraine, Zamkovi skhody, 4a, 88000, Uzhgorod, Ukraine

The interactions of 6 quazibinary systems were investigated by methods of physical and chemical analysis in order to study the formation of solid solutions inside them. The character of interaction in these systems depending on various factors has been explained.

Keywords: phase equilibria, system, quaternary compound.