

УДК 544.016.2:(546.56+546.76+546.18+546.221)

ХАРАКТЕР ВЗАЄМОДІЇ В КВАЗІПОДВІЙНІЙ СИСТЕМІ CuCrP_2S_6 - AgCrP_2S_6

Мотря С.Ф.¹, **Приц І.П.**¹, Поторій М.В.², Милян П.М.¹,
Малаховська-Росоха Т.О.¹, Товт В.В.¹

¹НДІ фізики і хімії твердого тіла УжНУ, 88000, Ужгород, Підгірна, 46;

²Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, Підгірна, 46

Сполуки типу $\text{Me}^I\text{Me}^{III}\text{P}_2\text{X}_6$ (Me^I -Cu, Ag; Me^{III} -In, Cr; X-S, Se) утворюють кристалічні ґратки з шаруватою структурою. У них проявляються сегнетоелектричні та анти-сегнетоелектричні розташування диполів [1-6]. Кристали CuInP_2S_6 є прикладом колінеарних двопідґраткових сегнетоелектричних сполук, в яких реалізується фазовий перехід першого роду типу "порядок-безпорядок" при $T_c=315$ К. У кристалах CuInP_2S_6 спостерігаються два фазові переходи із центросиметричної параелектричної фази у нецентросиметричну сегнетофазу другого роду при $T_i=249$ К та першого роду при $T_c=235$ К.

В роботах [9-12] досліджувались взаємодії в квазіподвійних системах з участю тетраарних сполук типу $\text{Me}^I\text{Me}^{III}\text{P}_2\text{X}_6$ (Me^I -Cu, Ag; Me^{III} -In, Cr; X-S, Se). В даних системах встановлено утворення як неперервних рядів твердих розчинів, так і обмежених взаємних розчинностей вихідних компонентів.

Вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії в системі CuCrP_2S_6 - AgCrP_2S_6 є продовженням дослідження вищевказаних систем.

Вихідними компонентами для одержання зразків системи CuCrP_2S_6 - AgCrP_2S_6 були попередньо синтезовані тернарні сполуки CuCrS_2 та AgCrS_2 . Для синтезу сплавів системи CuCrP_2S_6 - AgCrP_2S_6 тернарні сполуки CuCrS_2 та AgCrS_2 мілко подрібнювали з додаванням стехіометричних кількостей сірки та фосфору. Всі елементарні

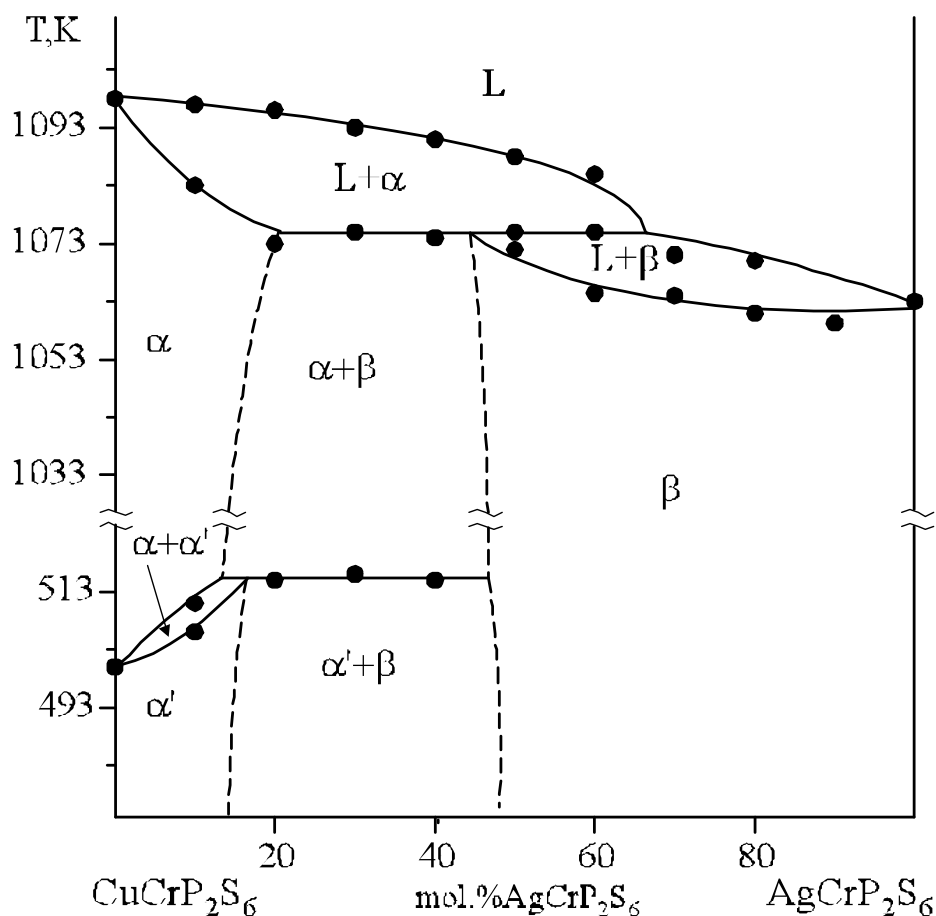
компоненти були високого ступеня чистоти: Cu – В3, Cr – В3, P – В4, S – В4.

Синтез зразків проводили сплавленням компонентів у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах, використовуючи прямий однотемпературний метод в печах шахтного типу із зворотнім градієнтом (50 К) для запобігання сублімації летких компонентів.

Розробки технологічних режимів синтезу здійснювали на основі фізико-хімічних властивостей елементарних, бінарних та тернарних компонентів. На першій стадії синтезу (до 670 К) проходять екзотермічні реакції утворення халькогенідів фосфору. Наступний підйом температури, з швидкістю ~ 100 К/добу до 770 К і 970 К, проводили з витримками по 24 год. на кожну стадію. При максимальній температурі (970 К) зразки витримували 19 діб. На цій стадії проходять гетерогенні реакції взаємодії CuCrS_2 та AgCrS_2 з халькогенідами фосфору. Пониження температури з 970 К до 670 К здійснювали з швидкістю 50 К/год. Гомогенізуючий відпал проводили при 473 К протягом 20 діб з наступним загартовуванням у льодяній воді.

Синтезовані зразки були компактними, гомогенними жовто-коричневого кольору.

Одержані сплави досліджували методом диференційного термічного аналізу (НТР-72, хромель-алюмелеві термопари). За результатами ДТА побудовано діаграму стану системи CuCrP_2S_6 - AgCrP_2S_6 (рис. 1).

Рис. 1 Діаграма стану системи CuCrP_2S_6 – AgCrP_2S_6

Система відноситься до перитектичного типу взаємодії (IV-й тип діаграм стану за Розебомом) і характеризується утворенням широких областей граничних твердих розчинів катіон-катіонного заміщення на основі вихідних компонентів.

У квазіподвійній системі CuCrP_2S_6 – AgCrP_2S_6 утворюються тверді розчини: α' - і α - на основі низько- і високотемпературної модифікації тетравної сполуки CuCrP_2S_6 , а також β - на основі сполуки AgCrP_2S_6 . Солідус системи утворюють гілки первинних виділень α - і β -кристалів, які перетинаються в неваріантній перитектичній точці з координатами 67 мол.% AgCrP_2S_6 , 1075 К, яка характеризується проходженням неваріантного перитектичного процесу $L+\alpha\rightleftharpoons\beta$.

Неваріантний перитектичний процес $L+\alpha\rightleftharpoons\beta$ в інтервалі концентрацій 22–45 мол.% AgCrP_2S_6 відбувається із повним вичерпанням розплаву L (надлишок кристалів α), що призводить до появи, нижче

за температуру перитектичної горизонталі двофазної області співіснування кристалів $\alpha+\beta$. В інтервалах концентрацій 45–67 мол.% AgCrP_2S_6 перитектичний процес проходить із повним вичерпанням α -кристалів (надлишок L), що, у свою чергу, призводить до появи двофазної області $L+\beta$.

Наявність поліморфізму сполуки CuCrP_2S_6 ускладнює фізико-хімічну взаємодію в системі. Так, у підсолідусній частині при 515 К відбувається перитектоїдний неваріантний процес $\alpha+\beta\rightleftharpoons\alpha'$. Збільшення в сплавах концентрації AgCrP_2S_6 підвищує температуру поліморфного перетворення від 501 К до 515 К.

Ширина граничних твердих розчинів при температурах наявних неваріантних процесів становить: при температурі перитектичного перетворення 1075 К – α до 20 мол.%, β до 55 мол.%; при температурі перитектоїдного перетворення 515 К – α' до 15 мол.%, β до 53 мол.%.

Пониження температури призводить до звуження областей взаємної розчинності.

Утворення граничних твердих розчинів в системі $\text{CuCrP}_2\text{S}_6\text{-AgCrP}_2\text{S}_6$ може бути пояснене тим, що вихідні сполуки мають різні кристалічні решітки (комірка CuCrP_2S_6 по параметру c в два рази більша, ніж в AgCrP_2S_6), радіуси катіонів у сполуках значно відрізняються один від одного ($r_{\text{Cu}^{+}}=0.96$; $r_{\text{Ag}^{+}}=1.26$).

Взаємодію в системах з утворенням неперервних рядів твердих розчинів можна пояснити кількісними критеріями В.М. Воздвиженського, які враховують як кристалохімічні, так і фізико-хімічні властивості речовин: $n_s \leq 1,10$ і $4n_T^2 + n_V^2 \leq 1$, де $n_s = S_A/S_B$ при $S_A > S_B$ – ентропійний фактор (відношення ентропій плавлення компонентів) $n_T = 1 - T_A/T_B$ ($T_A < T_B$) – температурний фактор; $n_V = [(d_A/d_B)^3 + V_A/V_B - 2] + b$ – об'ємний або розмірний фактор (d_A і d_B , V_A і V_B) відповідно атомні діаметри і об'єми компонентів; b – поправка на різницю у їх

валентності. Перший критерій характеризує ступінь однотипність хімічного зв'язку у компонентах, а другий – близькість їх фізико-хімічних властивостей. В подальшому, при вивченні термодинамічних властивостей сполук CuCrP_2S_6 і AgCrP_2S_6 ці критерії можуть бути визначені.

Синтезовані сплави системи $\text{CuCrP}_2\text{S}_6\text{-AgCrP}_2\text{S}_6$ досліджені також методом рентгенофазового аналізу (ДРОН-4, $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання). Індексуювання одержаних дифрактограм і розрахунок параметрів комірок відповідних складів проводили з використанням комплексу програм "Latic" та "Karta". В таблиці 1 наведено значення параметрів елементарних комірок у досліджених зразках системи $\text{CuCrP}_2\text{S}_6\text{-AgCrP}_2\text{S}_6$, а на рис.2-5 – графіки їх залежності від складу.

За результатами рентгенофазового аналізу сплавів системи $\text{CuCrP}_2\text{S}_6\text{-AgCrP}_2\text{S}_6$ встановлено обмежену розчинність вихідних сполук.

Таблиця 1. Параметри комірок твердих розчинів у системі $\text{CuCrP}_2\text{S}_6\text{-AgCrP}_2\text{S}_6$

№/п	Склад (мол. %) $\text{CuCrP}_2\text{S}_6\text{-AgCrP}_2\text{S}_6$	a, Å	b, Å	c, Å	β , °
1	90 – 10	5.896	10.636	6.752	105.88
2	80 – 20	5.888	10.614	6.747	105.87
3	70 – 30	5.876	10.573	6.744	105.86
4	60 – 40	5.872	10.592	6.747	105.83
5	50 – 50	5.868	10.568	6.743	105.83
6	40 – 60	5.856	10.532	6.735	105.81
7	30 – 70	5.858	10.55	6.736	105.8
8	100	5.896	10.639	6.753	105.8

AgCrP_2S_6 розчиняє при температурі відпалу 473 К менше 55 мол.% CuCrP_2S_6 . Розчинність аргентумвмісної сполуки у хромвмісній не зафіксовано, оскільки при температурі відпалу 473 К вона, вочевидь, менше 10 мол.%. Для встановлення точної області твердих розчинів на основі CuCrP_2S_6

необхідно провести додаткові синтези сплавів в межах 10 мол.% AgCrP_2S_6 з інтервалом концентрацій 1-2 мол.%.

Параметри комірок в області твердих розчинів на основі AgCrP_2S_6 лежать в межах $a=5.93\text{-}5.89$; $b=10.64\text{-}10.53$; $c=6.73\text{-}6.80$ Å; $\beta=105.81\text{-}105.93^\circ$.

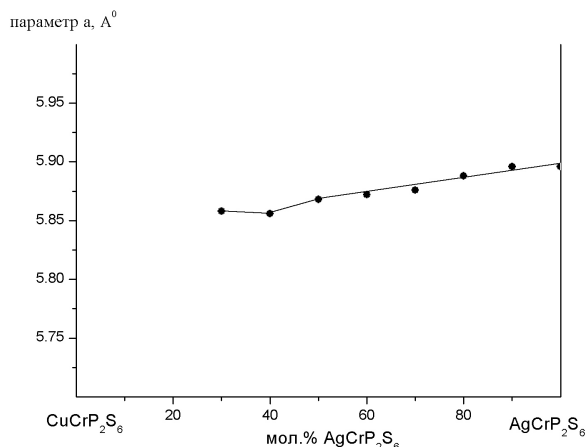


Рис. 2 Зміна параметру *a* в області β-твердих розчинів системи CuCrP₂S₆-AgCrP₂S₆

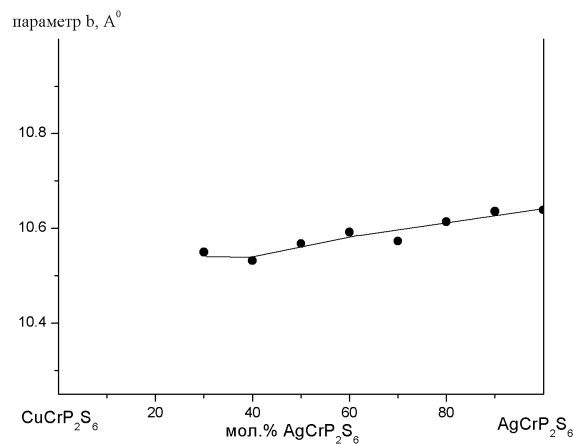


Рис. 3 Зміна параметру *b* в області β-твердих розчинів системи CuCrP₂S₆-AgCrP₂S₆

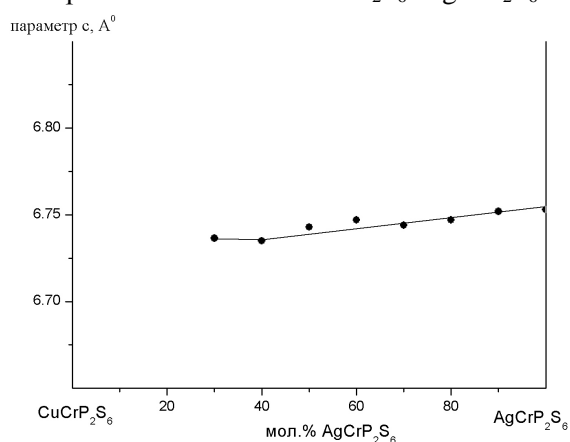


Рис. 4 Зміна параметру *c* в області β-твердих розчинів системи CuCrP₂S₆-AgCrP₂S₆

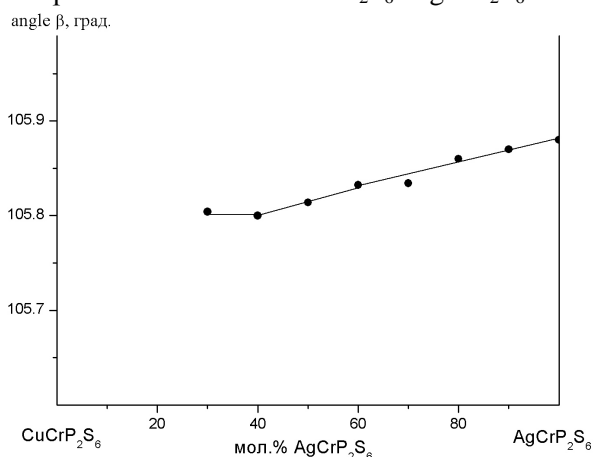


Рис. 5 Зміна кута β комірки в області β-твердих розчинів системи CuCrP₂S₆-AgCrP₂S₆

Визначення густини індивідуальних сполук CuCrP₂S₆ і AgCrP₂S₆ та сплавів на їх основі проводили пікнометричним методом.

У табл. 2 наведено зміну питомої ваги сплавів в області β-твердих розчинів на основі AgCrP₂S₆.

Таблиця 2. Зміна питомої ваги сплавів в області β-твердих розчинів на основі AgCrP₂S₆

№/п	Склад сплаву, мол. %	Mг	ρ _{експ} , Г/см ³	ρ _Р , Г/см ³
1	AgCrP ₂ S ₆	425.76	3.327	3.3565
2	90 AgCrP ₂ S ₆ -10 CuCrP ₂ S ₆	357.78	3.311	2.9164
3	80 AgCrP ₂ S ₆ -20 CuCrP ₂ S ₆	353.34	3.282	2.8927
4	70 AgCrP ₂ S ₆ -30 CuCrP ₂ S ₆	348.91	3.270	2.8745
5	60 AgCrP ₂ S ₆ -40 CuCrP ₂ S ₆	344.48	3.246	2.8331
6	50 AgCrP ₂ S ₆ -50 CuCrP ₂ S ₆	340.05	3.219	2.8066
7	CuCrP ₂ S ₆	369.88	3.112	2.7061

Пікнометрична густина сплавів системи $\text{CuCrP}_2\text{S}_6 - \text{AgCrP}_2\text{S}_6$ в області існування β -твердих розчинів знаходиться в межах $\rho = 3.112 - 3.327 \text{ г/см}^3$.

Література

1. Pfeiff R., Kniep R. Quaternary selenodiphosphates (IV): $\text{M}^I\text{M}^{III}[\text{P}_2\text{S}_6]$, ($\text{M}^I = \text{Cu, Ag}$; $\text{M}^{III} = \text{Cr, Al, Ga, In}$) // *J. Alloys and Comp.*—1992.—Vol.186.—P.111–133.
2. Maisonneuve V., Evain M., Pagen C., Molnic P. Room temperature crystal structure of the layered phase CuInP_2S_6 // *J. of Alloys and Comp.*—1995.—Vol.218.—P.157–164.
3. Maisonneuve V., Cajipe V.B., Simon A., Millez R., Ravez J. Ferroelectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 // *Phys.Rev.B.*—1997.—Vol.56, N9.—P.10860-10868.
4. Simon A., Ravez J., Maisonneuve V., Pagen C. Electric transition in the lamellar thiophosphate CuInP_2S_6 // *Chem.Mat.*—1994.—V.6, N9.—P.1575-1580.
5. Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B., Pagen C., Fischer J.E. Copper sublattice ordering in layered CuMP_2S_6 (M=In, Cr) // *J. of Alloys and Comp.*—1999.—Vol.283.—P. 122-127.
6. Cajipe V.B., Ravez J., Maisonneuve V., Simon A., Pagen C., Millez R., Fischer J.E. Copper ordering in lamellar CuMP_2S_6 (M=Cr, In) transition to an antiferroelectric on ferroelectric phase // *Ferroelectrics.*—1996.—Vol.185.—P.135-138.
7. Maisonneuve V., Pagen C., Cajipe V. Brief communication on CuCrP_2S_6 : copper disorder stacting gistortions and magnetic ordering // *Solid State Chem.*—1995.—Vol.116.—P.208-210.
8. Colombet P., Leblanc A., Danot M., Rouxel Y. Structural Aspect and Magnetic Properties of the lamellar Compound $\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{PS}_3$ // *J. Sol. State Chem.*—1982.—Vol.41.—P.174–184.
9. Мотря С.Ф., Приц І.П., Ворошилов Ю.В., Поторій М.В., Балог Й.С., Товт В.В. Фізико-хімічне взаємодія в системах $\text{CuInP}_2\text{S}_6 - \text{CuInP}_2\text{Se}_6$ // *Журнал неорганической химии.*—2004.—Т.49, № 3.—С.533–536.
10. Мотря С. Ф., Ворошилов Ю.В., Балог Й.С., Приц І.П., Височанський Ю.М., Худолій В.О. Фізико-хімічна взаємодія в системах $\text{CuInP}_2\text{S}_6 - \text{CuCrP}_2\text{S}_6$ // *Український хімічний журнал.*—2003.—Т.69, №6.—С.75–78.
11. Приц І.П., Поторій М.В., Товт В.В., Мотря С.В. Фізико-хімічна взаємодія в системі $\text{AgInP}_2\text{S}_6 - \text{AgInP}_2\text{Se}_6$ // *Наук. вісник УжНУ. Серія «Хімія».*—2007.—Вип.17.—С.20–23.
12. Мотря С.Ф., Приц І.П., Гасинець С.М., Поторій М.В. Дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі $\text{CuInP}_2\text{S}_6 - \text{AgInP}_2\text{Se}_6$ // *Науковий вісник УжНУ. Серія "Хімія".*—2007.—№18.—С.178–181.

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE $\text{CuCrP}_2\text{S}_6 - \text{AgCrP}_2\text{S}_6$ SYSTEM

Motrya S.F., Prits I.P., Potoriy M.V., Milyan P.M.,
Malakhovska-Rosokha T.A., Tovt V.V.

The $\text{CuCrP}_2\text{S}_6 - \text{AgCrP}_2\text{S}_6$ system has been established using X-ray diffraction, differential thermal analysis and density determination. Studying of the interaction in $\text{CuInP}_2\text{S}_6 - \text{AgInP}_2\text{Se}_6$ system shows complete miscibility in both solid and liquid states.