

УДК:546.561+546.221+546.185+546.15+546.14+548.55+54.062

## ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТЕТРАРНИХ ГАЛОГЕНХАЛЬКОГЕНІДІВ КУПРУМУ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ (Hal – I, Br)

Погодін А.І., Кохан О.П.

*ДВНЗ «Ужгородський національний університет», хімічний факультет,  
вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000*

Тетрарні галогенхалькогеніди купруму що кристалізуються у структурі аргіродиту, є перспективними суперіонними провідниками при кімнатній температурі з переважаючою часткою іонної провідності. Однією з суттєвих технологічних проблем для практичного застосування купрумвмісних аргіродитів є одержання якісних монокристалів значних розмірів. Монокристали  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal – I, Br) одержують методом хімічних транспортних реакцій [1-3] з використанням у якості носія галогену або галогенідів купруму(I). Під час вирощування монокристалів методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) можливе включення носія (галогену, галогенідів купруму(I)) у кристалічну структуру вирощуваного монокристалу [4], що може впливати на його фізичні властивості. У зв'язку з цим нами було проведено дослідження можливості вирощування монокристалів тетрарних галогенхалькогенідів купруму  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal – I, Br) методом автотранспорту без використання носія (псевдосублімації).

Синтез сполук  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  проводили у двохзонній трубчатій печі опору методом твердофазного спікання з стехіометричних кількостей міді, фосфору, сірки та попередньо синтезованого  $\text{CuBr}$  або  $\text{CuI}$  [5] у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах довжиною 110 – 120 мм та діаметром 25 – 30 мм. Режим синтезу включав ступінчатий нагрів до 673 К з витримкою 24 год, подальше підвищення температури до 923 К ( $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ) та 973 К ( $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ ) у зоні синтезу і витримкою протягом 72 год. Температура у вільному кінці ампули підтримувалась на 50 К вищою за температуру у зоні синтезу. Потім

температура зони синтезу (зона випаровування) піднімалась до 1073 К для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  та 1023 К для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , а температура зони кристалізації (зона росту) витримувалась на 35–40 К нижчою. Вирощування проводили протягом 144–192 год. В результаті одержані темно-червоні монокристали  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  з напівметалевим блиском та, червоно-оранжеві  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , розміром до  $5*7*2 \text{ мм}^3$  (рис. 1). Даний метод має перевагу перед методом ХТР, яка полягає у відсутності даному процесі в якості носія надлишку галогеніду купруму(I). Перенос в даному випадку здійснюється за рахунок термічної дисоціації  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal – I, Br) на проміжні легкі компоненти та їх подальшої рекомбінації з утворенням відповідних кристалів.

Одержані монокристали досліджували методом РФА, визначення густини та методами хімічного аналізу. Дифрактограми монокристалів проіндексовані в гранецентрованій кубічній комірниці F-43m, число формульних одиниць  $Z=4$ , параметри ґратки для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  9.7809(6)Å та 9.7236(6)Å для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ . Дифрактограми приведені на рис 2.

Методами хімічного аналізу встановлено кількість іонів купруму, фосфору, сірки та Hal які входять в кристалічну структуру. Проведено порівняння монокристалів вирощених методом ХТР та автотранспортом по кількості вище згаданих іонів. Експериментально були підібрані умови пробопідготовки. Монокристали розчиняли в концентрованій  $\text{HNO}_3$  при сильному нагріванні. В результаті в розчині компоненти одержували в наступних формах:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Hal}^0$ ,  $\text{Hal}^-$ ,  $\text{HalO}_3^-$ .

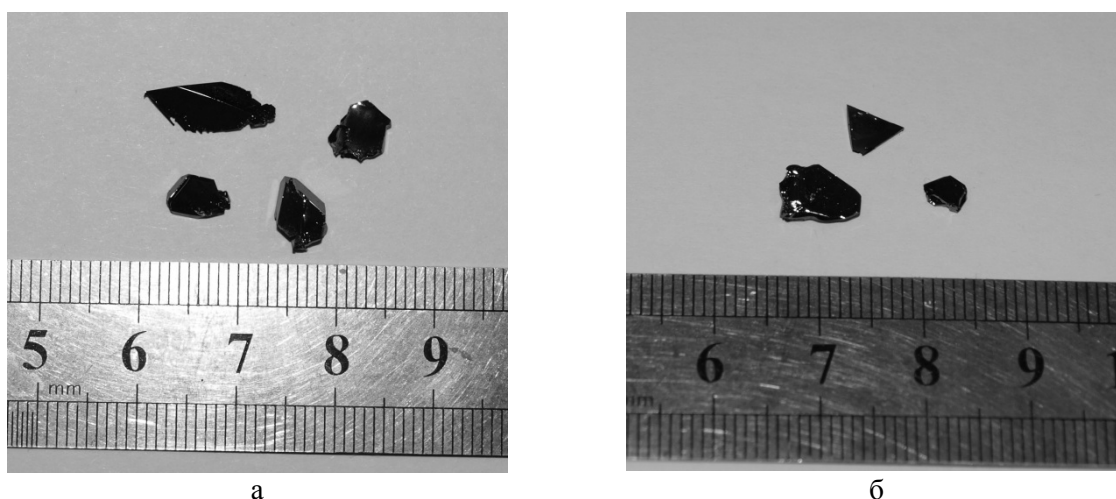


Рис. 1. Монокристали тетраарних галогенхалькогенідів купруму:  
а -  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , б -  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

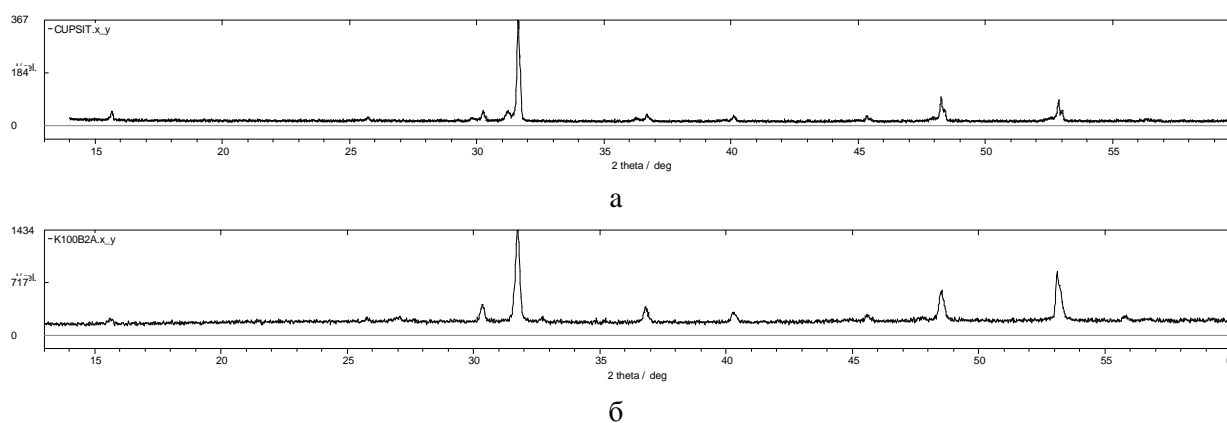


Рис 2. Дифрактограми монокристалів тетраарних галогенхалькогенідів купруму  
а -  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , б -  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

Вміст Купруму визначали комплексно-нометричним титруванням. Метод базується на титруванні  $\text{Cu}^{2+}$  при  $\text{pH}=6$  стандартним розчином ЕДТА. Точку еквівалентності встановлювали за допомогою 1-(2-піриділазо)-2-нафтолу (ПАН), який утворює з  $\text{Cu}^{2+}$  комплексну сполуку, забарвлену в червоно-фіолетовий колір і переходить при дії ЕДТА в комплексонат міді. Це супроводжується різкою зміною забарвлення в точці еквівалентності в жовто-зелений колір, властивий самому індикатору.

Вміст Фосфору визначали фотометричним методом. Метод базується на утворенні молібдату та ванадату амонію з іонами  $\text{PO}_4^{3-}$  фосфорнованадієво-молібденового комплексу. Спочатку готують

стандартний розчин фосфору для чого беруть  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . З нього готують стандартні розчини різної концентрації і додають реактив на фосфати (суміш  $\text{HNO}_3$  молібдату та ванадату амонію). Одержані розчини фотометрують при довжині хвилі  $\lambda = 450$  нм., після чого будують калібрувальний графік. Аналогічну операцію проводять з розчином проби, потім знаходять концентрацію фосфору по калібрувальному графіку.

Вміст Сульфуру визначали гравіметричним методом. Метод базується на переведенні сульфат іону в кристалічний осад барій сульфату. Прожарюють та зважують пусті тиглі до постійної маси. Потім завантажують осад барій сульфату,

прожарюють при 1023-1073К до зміни маси менше ніж на  $\pm 0,0002$ г.

Визначення галогенів проводили за різниці мас визначених елементів і загальної маси наважки.

В результаті хімічного аналізу встановлено, що сульфур, фосфор та галоген співпадають під час порівняння у відповідних кристалах вирощених двома методами. Спостерігається тільки зміна вмісту купруму. Згідно одержаних даних розраховано співвідношення елементів у сполуках. Для кристалів, вирощених методом автотранспорту (псевдосублімації) склад можна записати як  $\text{Cu}_{5,99}\text{PS}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_{5,97}\text{PS}_5\text{Br}$ , а для кристалів, вирощених методом хімічних транспортних реакцій з використанням у якості носія галогенідів купруму(I) –  $\text{Cu}_{5,93}\text{PS}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_{6,16}\text{PS}_5\text{Br}$  відповідно.

#### Висновки

1. Методом псевдосублімації вирощено монокристали галогенхалькогенідів купруму  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  розміром до  $5*7*2$  мм<sup>3</sup>

2. Результати хімічного аналізу монокристалів, одержаних методом автотранспорту, вказують на склад, близький до стехіометричного.

#### Література

1. Kuhs W. F., Nitsche R., Scheunemann K. Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal=Cl,Br,I) // Mat. Res. Bull. – 1976. – Vol. 11, № 9. – P. 1115-1124.
2. Fiechter S., Eckstein J., Nitsche R. Vapour growth of argyrodite-type ionic conductors  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  // J. Cryst. Growth. – 1983. – Vol. 61, № 2. – P. 275-283.
3. Панько В.В., Студеняк І.П., Дьордй В.С., Ковач Д.Ш., Борец А.Н., Ворошилов Ю.В. Влияние условий получения на свойства кристаллов  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  // Неорг. материалы. – 1988. – т. 24, № 1. – С. 120-123.
4. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов / Вильке К.Т. – Л.: Недра, 1977. – 600 с.
5. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т.4. – М.: Мир, 1985. – 392 с.

## OBTAINING OF QUATERNARY HALOGENCHALCOGENIDES $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ (Hal – I, Br) SINGLE CRYSTALS

Pogodin A.I., Kokhan O.P.

Single crystals of quaternary halogenchalcogenides  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  and  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  have been grown by pseudo sublimation method. Lattice parameters of obtained crystals were carried out by XRD method. Composition of halogenchalcogenide crystals obtained by chemical analyses is due to stoichiometric.