

УДК 546.81'18'22'23+538.52+543

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>-AgInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>

Мотря С.Ф., Приц І.П., Гасинець С.М., Товт В.В., Поторій М.В

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

Предметом вивчення багатьох дослідників в останнє десятиріччя стали гексатіо(селено)гіподифосфати різних металів. Серед них можна виділити фази типу Me<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>), які містять двохвалентні метали або сполуки типу Me<sub>4</sub>[P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>)<sub>3</sub>], де Me – трьохвалентний – In, Cr. Багаточисленними є фази типу Me<sup>+</sup>Me<sup>3+</sup>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>), які можна одержати шляхом гетеровалентного заміщення катіонів двохвалентних металів по схемі: Me<sup>+</sup><sub>2</sub>P<sub>2</sub>X<sub>6</sub> → Me<sup>+</sup>Me<sup>3+</sup>P<sub>2</sub>X<sub>6</sub>. В ролі Me<sup>+</sup> виступають катіони Cu, Ag, а в ролі трьохвалентних катіонів – In, Cr, V, Sc [1].

Актуальність даного дослідження пов'язана з тим, що вихідні сполуки є ізоелектронними аналогами відомих сегнетоелектриків Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>). Спорідненість хімічного складу, природи хімічних зв'язків, кристалічних структур сполук CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> та AgInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> дає можливість прогнозувати утворення неперервного ряду твердих розчинів на їх основі.

Для сполуки CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> встановлено конгруентний характер плавлення при температурі 923±5 К [2]. При евтектичній температурі тетрарна фаза CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> розчиняє біля 18 мол.% CuInSe<sub>2</sub>. Вона кристалізується в тригональній сингонії (просторова група P31c) з параметрами елементарної комірки a=6,397(4); c=13,341(3) Å; Z=2. Питома вага CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, визначена методом

гідростатичного зважування складає 5,01 г/см<sup>3</sup>. AgInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> плавиться конгруентно при 946 К, кристалізується в тригональній сингонії, просторова група P 31c з параметрами комірки: a=6,483(1); c=13,330(4) Å [3].

Одержання сплавів системи CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>-AgInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> проводили з попередньо синтезованих тернарних сполук CuInS<sub>2</sub> та AgInS<sub>2</sub> та розрахованих стехіометричних кількостей елементарних фосфору (P - В4) і селену (Se - В3). Загальна маса шихти складала 5 г. Синтез зразків проводили однотемпературним методом повільним нагріванням до 870 К з трьохтижневою витримкою при цій температурі. З метою гомогенізації, одержані зразки відпалювали при 670 К протягом 15 діб. В досліджуваній системі було одержано 10 сплавів з інтервалом концентрацій 10 мол. відсотків. Одержані зразки були досліджені методами рентгенівського фазового (РФА), диференціального термічного (ДТА) аналізу та визначенням густини пікнометричним методом. Запис дифрактограм синтезованих сплавів проводили на дифрактометрі ДРОН-0,5 з використанням CuKα- випромінювання. В таблиці 1 та рис.1 приведено зміну параметрів елементарної комірки сплавів системи CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>-AgInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.

Таблиця 1 Зміна параметрів елементарної комірки сплавів системи CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>-AgInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>

Вміст CuInP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> , мол.%	a	c	Вміст CuInP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> , мол.%	a	c
0	6.483(1)	13.330(4)	60	6.428(6)	13.336(5)
10	6.471(4)	13.331(7)	70	6.414(5)	13.337(6)
20	6.462(6)	13.333(6)	80	6.41(1)	13.336(7)
30	6.458(3)	13.334(8)	90	6.401(4)	13.337(6)
40	6.445(6)	13.335(6)	100	6.392(0)	13.338(1)
50	6.436(8)	13.335(8)			

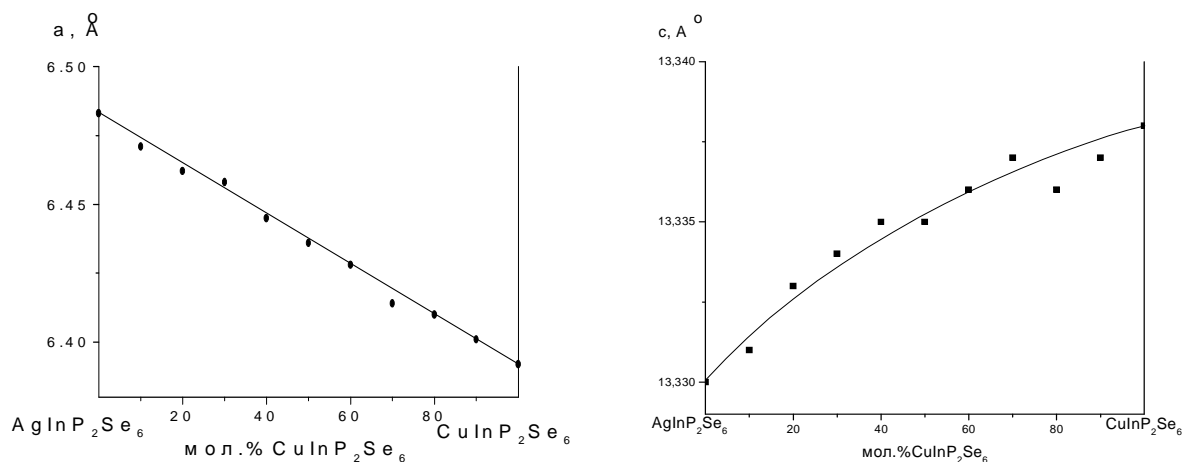


Рис.1 Концентраційна залежність параметрів елементарної комірки зразків системи  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-AgInP}_2\text{Se}_6$

Термограми сплавів системи  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-AgInP}_2\text{Se}_6$  знімали на термографі НТР-3М з використанням хромель-алюмелевої термопари. В таблиці 2 приведено значення температур ендотермічних ефектів на

термограмах сплавів системи  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-AgInP}_2\text{Se}_6$ .

На основі аналізу результатів ДТА побудована Т-х діаграма стану системи  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-AgInP}_2\text{Se}_6$ , представлена на рис. 2.

Таблиця 2. Температури ендотермічних ефектів на термограмах сплавів системи  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-AgInP}_2\text{Se}_6$

Вміст $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , мол.%	Температура, К		Вміст $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , мол.%	Температура, К	
	I - ефект	II - ефект		I - ефект	II - ефект
0	946	-	60	933	923
10	944	938	70	930	921
20	941	935	80	927	920
30	938	931	90	923	918
40	936	927	100	-	915
50	934	926			

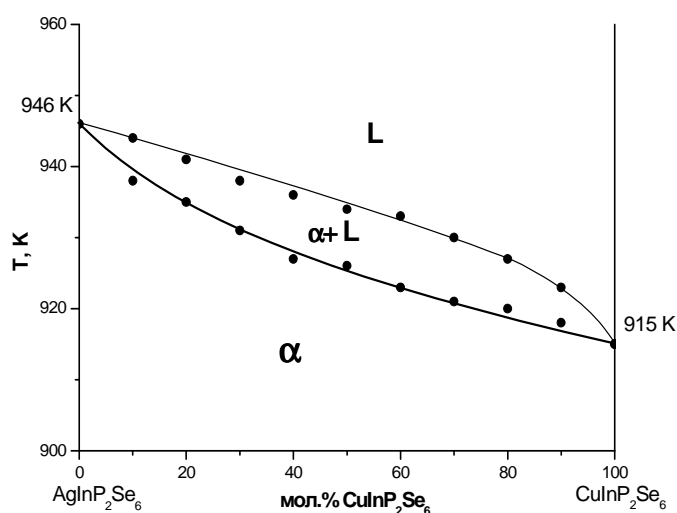
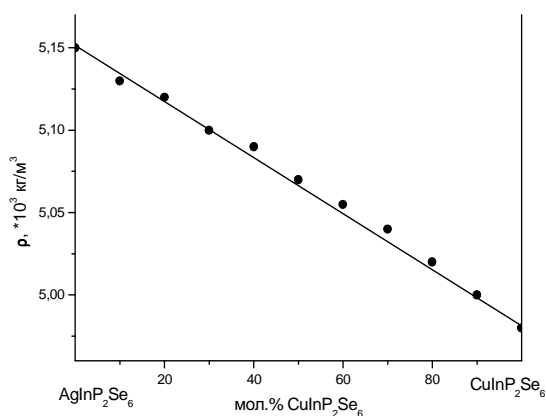


Рис.2 Т-х діаграма стану системи  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-AgInP}_2\text{Se}_6$

Як видно з рисунку 2, досліджувана система характеризується неперервною розчинністю сполук  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  як у рідкому так і в твердому стані без екстремальних точок на кривих ліквідусу та солідусу (I-й тип діаграм стану за Розебомом). Система ділиться на підсистеми: L – розплав (вище лінії ліквідусу);  $\alpha+L$  –  $\alpha$ -твердий розчин і рідина (між лініями ліквідусу та солідусу) та  $\alpha$ -твердий розчин (нижче лінії солідусу).

Визначення експериментальної густини сплавів системи  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ – $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  здійснювали пікнометричним методом.



Розрахунок рентгенівської густини проводили з використанням формули:

$$\rho = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N_A},$$

де  $M$  – молекулярна маса,  $Z$  – число формульних одиниць в елементарній комірці,  $V$  – об'єм елементарної комірки,  $N_A$  – число Авогадро.  $V_{\text{триг.}} = 0,866a^3$ . Результати проведених досліджень представлено на рис.3.

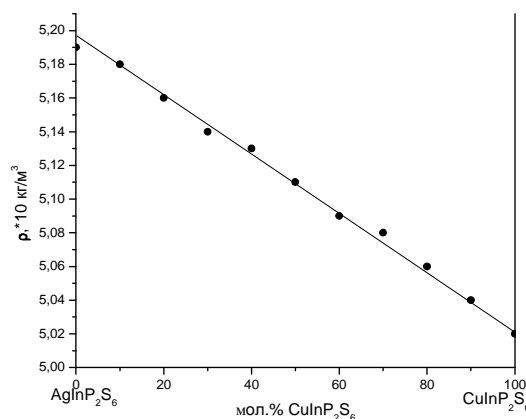


Рис.3 Концентраційна залежність експериментально визначеної (а) та рентгенівської (б) густини у системі  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ – $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$

Таким чином, досліджена система  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  –  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів. Це пояснюється тим, що вихідні сполуки ізоструктурні, плавляться конгруентно, а радіуси  $\text{Cu}^{+1}$  і  $\text{Ag}^{+1}$  близькі за значеннями ( $r_{\text{Cu}^{+1}} = 0,77 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ag}^{+1}} = 1,15 \text{ \AA}$ ).

#### Література

1. Б.М. Воронин, Г.П. Приходько, С.А.Кирилов. Слоистые соединения в системах металл-фосфор-халькоген. Киев: «Наукова думка».-1992.с.256.

2. Prits I.P., Hasynets S., Motrya S., Potorii M., Mykailo O., Tovt V. Tin hexathiohypodiphosphate and analogues: phase diagram, single crystal growth and properties // VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, 4-7 September 2006, Lviv, Ukrainian. - P.107.

3. R.Pfeitt, R.Kniep. Quaternary seleno diphosphates (IV): $\text{Me}^I\text{Me}^{III}[\text{P}_2\text{Se}_6]$ ,  $\text{Me}^I$ - Cu, Ag;  $\text{Me}^m$ -Cr,Al, Ga, In.// J. of Alloys and Comp.-1992.- V.186.P.111-133.

### PHYSICAL-CHEMICAL INTERACTION IN $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ - $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ SYSTEM

Motrya S.F., Prits I.P., Hasynets S.M, Tovt V.V., Potorii M.V.

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