

УДК 546.682'56'22'18+541.122.2+548.52+543

ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНОГО СКЛАДУ МОНОКРИСТАЛІВ CuInP_2S_6 , CuCrP_2S_6 ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ЇХ ОСНОВІ

¹Балог Й.С., ²Мотря С.Ф., ¹Рушак М.М., ²Приц І.П., ²Кривський В.О.

¹Ужгородський національний університет

²НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

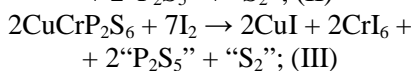
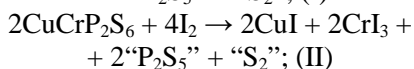
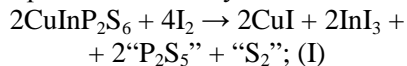
Окремі халькогенфосфати, гексатіо(селено)гіподифосфати та гексатіо(селено)дифосфати мають комплекс корисних фізико-хімічних властивостей і знаходять практичне застосування в якості робочих елементів пристроїв сучасної електронної техніки. В останній час все ширше ведуться дослідження багатокомпонентних речовин родини гексатіо(селено)гіподифосфатів і властивостей кристалів сполук, споріднених сегнетоелектрику $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, зокрема його ізоелектронних аналогів CuInP_2S_6 і CuCrP_2S_6 , оскільки в них знайдено цікаві структурні фазові перетворення. Для кристалів CuInP_2S_6 при $T_c \cong 315$ К спостерігається фазовий перехід першого роду типу порядок-безпорядок із параелектричної фази $C2/c$ в сегнетоелектричну Cc [1]. Для кристалів CuCrP_2S_6 спостерігаються два структурні фазові переходи – при $T_{c_1} \cong 190$ та при $T_{c_2} \cong 50$ К, які розділяють три фази: неполярну параелектричну $C2/c$ ($T > T_{c_1}$), антисегнетоелектричну Pc ($T < T_{c_2}$) та квазіантиполярну в інтервалі $T_{c_2} < T < T_{c_1}$ [1]. В CuCrP_2S_6 також виявлено антиферромагнітне впорядкування магнітних іонів Cr^{3+} нижче $T_N \approx 30$ К [2, 3, 4]. Розробка методів хімічного аналізу і контролю складу

сполук подібного типу є важливим завданням діяльності хіміків-аналітиків.

Оскільки сполуки CuInP_2S_6 та CuCrP_2S_6 побудовані на основі кубічної щільної упаковки, кристалізуються в просторових групах Cc і $C2/c$, одна з яких є ацентричною, а друга центросиметрична [1, 4], вивчення взаємодії у відповідних псевдобінарних системах обумовлюється можливістю утворення твердих розчинів із проміжковими складами з заздалегідь заданими властивостями.

Використовуючи деякі літературні дані [2], а також базуючись на результатах фізико-хімічних досліджень (ДТА, РФА, діаграми стану) для вирощування монокристалів CuInP_2S_6 , CuCrP_2S_6 та твердих розчинів на їх основі був вибраний метод хімічних транспортних реакцій (ХТР). Процес вирощування здійснювали у вакуумованих до 0,3 Па кварцевих ампулах довжиною 120-160 мм, діаметром 22-25 мм. В якості транспортного агента використовували вільний йод (I_2), або синтезований CuI , концентрація якого була в межах 4-5 мг/см³ внутрішнього об'єму ампули. Вирощування монокристалів проводили у декілька стадій. Перша стадія полягає в очистці "холодної зони" (зони кристалізації) ростової ампули від залишків полікристалів і газової фази шляхом створення зворотного градієнту протягом доби (1150 К в

зоні кристалізації та 670 К в зоні шихти). На другій стадії здійснювався процес селективного зародження невеликої кількості активних центрів на стінках ампули в зоні кристалізації. Створення оптимальних пересичень в ростових ампулах досягалося за рахунок зміни температур в зонах випаровування та кристалізації, величини температурного градієнту, довжини та діаметру ампул, концентрації та типу носія і т.д. У всіх випадках транспорт фосфорхалькогенідів направлений від більш "гарячої" до більш "холодної" ділянки, що вказує на ендотермічний характер газотранспортних реакцій з їх участю. Механізм перебігу таких реакцій можна умовно представити наступним чином:



(запис молекул у лапках слід розуміти лише як формальний, оскільки дійсний склад їх невідомий) [2].

Завершальна стадія процесу вирощування монокристалів полягає у відгонці газової фази із зони кристалізації. Вона здійснюється шляхом повільного пониження температури "гарячої зони" з швидкістю 20 К/год до 400 К, витримкою при цій температурі протягом години та подальшим охолодженням в режимі виключеної печі.

Основні результати по вирощуванню кристалів CuInP_2S_6 , CuCrP_2S_6 та твердих розчинів на їх основі наведені в табл.1. Одержані кристали ідентифікувалися рентгенофазовим (РФА) та хімічними аналізами. За одержаними дифрактограмами розраховували параметри елементарних комірок індивідуальних сполук і твердих розчинів. Результати добре корелюють з літературними [3, 4] і нашими даними для полікристалічних CuInP_2S_6 , CuCrP_2S_6 та $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$. За рентгенівськими даними розраховували, а пікнометричним зважуванням визначили густину одержаних кристалів. За

експериментальними результатами густина збільшується при заміні хрому на індій. Колір кристалів змінюється монотонно від жовтого (CuInP_2S_6) до темно-сірого (CuCrP_2S_6), відповідно край оптичного поглинання зміщується в бік довгих хвиль. Хімічний аналіз одержаних кристалів CuInP_2S_6 , CuCrP_2S_6 та твердих розчинів показав, що їх склади суттєво не відрізняються від теоретично розрахованих (табл.2).

Хімічний склад одержаних кристалів контролювали кількісним аналізом складових елементів. Хімічний розклад проб проводили в мінеральних кислотах (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HClO_4), їх сумішах або з додаванням бромів в залежності від природи сполуки та умов подальшого визначення.

Купрум визначали йодометричним методом на основі реакції взаємодії йону купруму (II) з надлишком йодиду калію і титрування йоду, що виділився, тіосульфатом [5]. Вміст купруму визначали також фотометруванням його синього амоніачного комплексу при довжині хвилі 578 нм у водному розчині з рН 10 [6] і контролювали за допомогою розробленого нами екстракційно-фотометричного методу [7].

Індій визначали комплексонометричним титруванням з допомогою індикатору 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу (ПАН) [8, 9]. У першому варіанті визначали сумарну кількість купруму та індію прямим титруванням ЕДТА в присутності тартрат-іонів та індикатору ПАН, у другому додавали тіосечовину для маскування купруму. Для визначення індію у мікронаважках використовували екстракційно-фотометричний метод за допомогою азобарвника ММММ [10].

Фосфор визначали комплексонометрично [11] з допомогою солі бісмуту (III) та індикатору ксиленолового оранжевого, а також фотометрично у вигляді фосфорованадієвомолібденової гетерополікислоти [6].

Вміст сульфур визначали прямим титруванням сульфат-іонів хлоридом барію при рН 1,7-2,0 у водно-ацетоновому середовищі в присутності металохромного індикатору нітхромазо [12].

Таблиця 1.

Умови вирощування шаруватих монокристалів фосфорхалькогенідів та твердих розчинів на їх основі методом ХТР

Склад	Транспортуючий агент, мг/см ³	Температура зон, К		ΔT, К
		випаровування	кристалізації	
CuInP ₂ S ₆	I ₂ , 4-5	900	870	30
	CuI, 4-5	910	860	50
		940	920	20
CuIn _{0,6} Cr _{0,4} P ₂ S ₆	I ₂ , 4-5	920	860	40
	CuI, 4-5	940	910	30
CuIn _{0,2} Cr _{0,8} P ₂ S ₆	I ₂ , 4-5	920	900	20
	CuI, 4-5	930	890	40
CuCrP ₂ S ₆	I ₂ , 4-5	920	900	20
		930	900	30
	CuI, 4-5	940	890	50
Склад	Транспортуючий агент, мг/см ³	τ, год	Розміри кристалів, мм	Колір, габітус кристалів
	I ₂ , 4-5	350	10x8x0.1	Жовто-зелені тонкі пластинки
		300	6x6x0.1	
	CuI, 4-5	400	5x5x0.1	
CuIn _{0,6} Cr _{0,4} P ₂ S ₆	I ₂ , 4-5	340	6x4x0.1	Темно-сірі тонкі пластинки
	CuI, 4-5	400	8x6x0.1	
CuIn _{0,2} Cr _{0,8} P ₂ S ₆	I ₂ , 4-5	340	6x4x0.1	Чорні тонкі пластинки
	CuI, 4-5	300	4x4x0.1	
CuCrP ₂ S ₆	I ₂ , 4-5	400	8x5x0.1	Темно-сірі тонкі пластинки
		340	6x5x0.1	
	CuI, 4-5	300	5x5x0.1	

Таблиця 2.

Результати хімічного аналізу кристалів CuInP₂S₆, CuCrP₂S₆ та їх твердих розчинів

Заданий склад	Теоретично розраховано, % (мол.)				
	Cu	In	Cr	P	S
CuInP ₂ S ₆	14.69	26.54	-	14.32	44.46
CuIn _{0,8} Cr _{0,2} P ₂ S ₆	15.17	21.86	2.47	14.74	45.78
CuIn _{0,6} Cr _{0,4} P ₂ S ₆	15.59	16.90	5.10	15.30	47.20
CuIn _{0,4} Cr _{0,6} P ₂ S ₆	16.10	11.62	7.89	15.68	48.70
CuIn _{0,2} Cr _{0,8} P ₂ S ₆	16.62	6.01	10.88	16.19	50.30
CuCrP ₂ S ₆	17.18	-	14.06	16.75	52.01
	Експериментально знайдено, % (мол.)				
	Cu	In	Cr	P	S
CuInP ₂ S ₆	14.63	26.4	-	14.2	44.5
CuIn _{0,8} Cr _{0,2} P ₂ S ₆	15.2	21.9	2.3	14.9	46.0
CuIn _{0,6} Cr _{0,4} P ₂ S ₆	15.6	17.0	5.0	15.3	47.4
CuIn _{0,4} Cr _{0,6} P ₂ S ₆	16.2	11.4	7.6	15.8	49.0
CuIn _{0,2} Cr _{0,8} P ₂ S ₆	16.4	5.8	10.6	16.4	50.7
CuCrP ₂ S ₆	17.1	-	14.0	16.6	52.0

Для визначення вмісту хрому використовували метод окисно-відновного титрування сіллю Мора [11, 13].

Література

1. Maisonneuve V., Evain M., Payen C. et al. // *J. Alloys Comp.* –1995. –218. –P. 157-164.
2. Maisonneuve V., Payen C., Cajipe V.B. // *J. of Solid State Chemistry.* –1995. –116. –P. 208-210.
3. Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B. et al. // *J. Alloys Comp.* –1999. –283. –P. 122-127.
4. Colombet P., Leblanc A., Danot M., Rouxel J. // *J. of Solid State Chemistry.* –1995. –116. –P. 208-210.
5. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. – М.: Наука, 1990. – 279 с. (Аналитическая химия элементов).
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. –М.: Мир, 1971. –502 с.
7. Рущак М.М., Балог Й.С. Дослідження та аналітичне значення редокс-реакції у системі Купрум-ціаніновий барвник // *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Серія Хімія.* – 2004. – N 11. – С. 28-31.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. –М.: Химия, 1970. –360 с.
9. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. –М.: Химия, 1978. –432 с.
10. Балог И.С., Киш П.П., Багреев В.Г., Погойда И.И. // *Журн. аналит. химии.* –1990. –45. –№ 2. –С. 289-295.
11. Анализ полупроводниковых сплавов / Под ред. В.А.Оболончика. –М.: Металлургия, 1975. – 240 с.
12. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. –М.: Наука, 1975. –272 с.
13. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. –М.: Наука, 1979. –220 с.

THE DETERMINATION OF THE MAIN COMPOSITION OF CuInP_2S_6 , CuCrP_2S_6 SINGLE CRYSTALS AND SOLID SOLUTIONS BASED ON THEM

Balogh I.S., Motrja S.F., Rushchak M.M., Prits I.P., Krivsky V.O.

Using the method of chemical transport reactions the optimal conditions of synthesis and growing of the flaky crystals of the compounds CuInP_2S_6 , CuCrP_2S_6 and their solid solutions $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ have been elaborated. The determination of the main composition of the received simple crystals CuInP_2S_6 , CuCrP_2S_6 and $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ has been carried on by the quantitative analyses of containing elements. The results of chemical analyses showed that composition didn't differ from the composition of the initial charge. It has been observed however a small shift of the total contain of the grown crystals in the regard to Indium and Sulfur.