

УДК 541.12 + 541.13

ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРУ ВЗАЄМОДІЇ У СИСТЕМІ $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$,

Кохан О.П., Стасюк Ю.М., Панько В.В., Ковач С.К., Малеш С.В.

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

Сполуки $\text{Cu}_7\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_5\text{Hal}$ ($\text{X} - \text{S, Se}$; $\text{Hal} - \text{Cl, Br, I}$) відносяться до складних халькогенгалогенідних двохкатіонних фаз, що кристалізуються у структурі аргіродиту [1]. Систематичне дослідження властивостей сполук даного класу проводиться на кафедрі неорганічної хімії УжНУ [2 - 5]. Особливістю цих сполук є висока рухливість іонів купруму (I) у твердій фазі [2,4]. Ці сполуки можуть знайти використання у якості матеріалів функціональної електроніки [2,4].

Метою даної роботи було дослідження характеру взаємодії у системі $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$, одержання монокристалів, придатних для фізико-хімічних і електрохімічних досліджень.

Досягнення цієї мети вимагало постановки та вирішення таких задач:

- Синтезувати сплави системи $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ в інтервалі концентрацій 0 – 100 мол. %.
- Провести дослідження сплавів методами мікроструктурного аналізу, рентгенофазового аналізу, вимірювання густини.
- Дослідити деякі фізико-хімічні властивості сполук $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та сплавів на їх основі.
- Одержати монокристали твердих розчинів на основі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$, придатні для дослідження електрохімічної поведінки в купрумвмісних розчинах

Синтез вихідних сполук $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ проводили з елементарних компонентів та CuI методом хімічних транспортних реакцій за попередньо розробленими режимами [4,5].

У зв'язку з тим, що сполуки $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ мають інконгруентний

характер плавлення, синтези сплавів системи $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ проводили методом твердофазних реакцій по модифікованій методиці, розробленій для синтезу тернарних сполук з інконгруентним характером плавлення [6]. Сплави синтезували прямим одотемпературним методом з попередньо синтезованих тернарних сполук. Одержані кристали розтирали в порошок у агатовій ступці. Розраховану кількість вихідних речовин, завантажували в кварцові ампули, ретельно перемішували, відкачували до 0,13 Па і запаювали.

Режим синтезу: нагрівання з швидкістю 50 К/год до 1023 К, витримка при цій температурі 240 годин, охолодження до кімнатної температури з швидкістю 50 К/год. З метою гомогенізації після охолодження спечені взірці перетирали у агатовій ступці, повторно завантажували в ампули і повторювали цикл твердофазного синтезу (нагрів – 50 К/год до 1023К, витримка – 72 год, охолодження – 50 К/год до кімнатної температури).

Дослідження сплавів системи $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ проводили методами рентгенівського фазового аналізу (РФА), мікроструктурного аналізу та визначенням густини. РФА здійснювали методом порошку по дифрактограмах, знятих на дифрактометрі ДРОН – 3 ($\text{Cu K}\alpha$ випромінювання, Ni - фільтр).

Поверхню шліфів сплавів та природних граней монокристалів досліджували на металографічному мікроскопі МЕТАМ-Р-1 з фіксацією зображення на моніторі комп'ютера при збільшенні 78, 200, 320.

Густина зразків визначалася пікнометричним методом. Як індиферентну рідину вибирали толуен.

Результати та їх обговорення

Сплави системи $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ були одержані у вигляді полікристалічних зрізків від темно-вишневого до чорного кольору (із збільшенням вмісту $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$), розтерті в порошок – від цегляно-червоного до вишневого кольору. Усі сплави стійкі на повітрі.

За результатами РФА проведено розрахунки параметрів елементарної комірки сполук $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ і $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та сплавів на їх основі (програм LATTEC і KARTA). Дифрактограми сполук $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ і $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ проіндексовані у гранецентрованої кубічній комірниці $F\bar{4}3m$. Кількість і характер рефлексів на дифрактограмах сплавів, що містять 10 – 90 мол.% $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$, вказують на те, що в системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Дифрактограми сплавів системи $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ проіндексовані у гранецентрованої кубічній комірниці

Для одержання зрізків, придатних до проведення електрохімічних досліджень методом хімічних транспортних реакцій були вирощені монокристали твердого розчину з шихти складу (50 мол.% $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I} - 50$ мол.% $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$). Мікроструктурний аналіз показав, що одержані кристали є однофазними.



Рис.1. Монокристали твердого розчину системи $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ ($320\times$)

Мікрофотографія природної грані (рис.1) показує чіткі ступені росту. Ріст відбувається переважно по гранях $\{111\}$,

що добре помітно на мікрофотографії (кути на гранях 120°).

Розрахунки періодів решітки та значення густини для сплавів системи $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ різного складу приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Періоди решітки і густина сплавів системи $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$.

№	Мол.% $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$	Період решітки a , Å	Густина $\rho_{\text{експ}}$, кг/м ³
1	0	10,051(3)	5222
2	10	10,039(3)	5190
3	30	10,017(2)	5125
4	50	10,009(4)	5072
5	70	9,984(4)	5016
6	90	9,963(3)	4960
7	100	9,952(4)	4930

На рис.2. приведена залежність періоду решітки від складу сплаву системи $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$. Дана залежність має лінійний характер і відповідає правилу Вегарда, що свідчить про утворення неперервного ряду твердих розчинів на основі $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$.

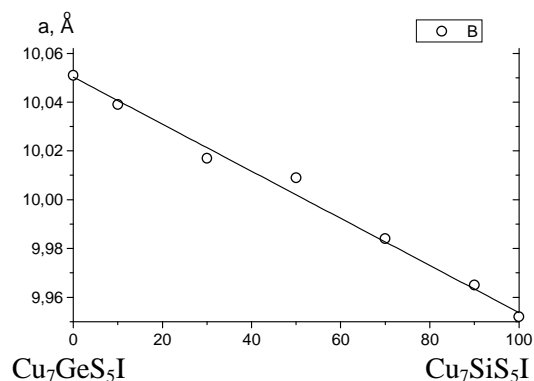


Рис.2. Залежність періоду решітки від складу сплаву системи $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Утворення неперервного ряду твердих розчинів в системі $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ можна пояснити тим, що вихідні сполуки кристалізуються в одному і тому ж структурному типі $F\bar{4}3m$ з близькими геометричними параметрами. Близькість кристалохімічних атомних (Si – 1,34, Ge – 1,39 Å) та іонних радіусів (за Бокієм та Беловим) Si^{4+} (0,39 Å) і Ge^{4+} (0,44 Å) [7], будови валентної електронної оболонки

дозволяє їм замішувати один одного в структурі аргіродиту в межах концентрацій 0 – 100 мол.% .

ВИСНОВКИ

1. Методом хімічних транспортних реакцій синтезовано та вирощено монокристали сполук $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ і $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$, а також монокристали твердого розчину складу $0,5\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - 0,5\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$, придатні для фізико-хімічних та електрохімічних досліджень.
2. Методом твердофазного синтезу одержано 7 сплавів системи $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$. За результатами рентгенофазового, мікроструктурного аналізів у системі встановлено утворення необмежених твердих розчинів

Література

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The Argyrodites - a new Family of Tetrahedrally Close-Packed Structures.// *Mat. Res.Bull.*- 1979.- V.14, №2.-P.241-248
2. Стасюк Ю.М., Ковач С.К. Панько В.В., Ворошилов Ю.В., Кохан О.П. Електрохімічні процеси в об'ємі та на границі розділу фаз монокристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ // *Укр. хім. журн.* – 2000. – т.66, №8. – С.114 – 117.
3. Ковач С.К., Стасюк Ю.М., Панько В.В., Ворошилов Ю.В. Електронно-іонні процеси на контактах змішаного електронно-іонного провідника з електролітами та металами.// В сб.: *Фотоелектроніка. Межведомств. науч. сб.* – Одесса, 2000. – Вып.9. – с.90 –93.
4. Кохан О.П., Стасюк Ю.М., Ковач С.К., Панько В.В. Одержання і властивості сполук $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ і $\text{Cu}_7\text{GeSe}_5\text{I}$.// *Наук. вісник УжДУ, серія "Хімія".-Ужгород, 1999.- вип.4, с. 139-142.*
5. Кохан О.П., Стасюк Ю.М., Ковач С.К., Панько В.В., Смолінський Я.Й. Одержання і електрохімічні властивості сполуки $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ // *Наук. вісник УжНУ, серія "Хімія".-Ужгород, 2002.- вип.7, с. .- вип.7, с. 35 - 38.*
6. А.С. №1729149. G01 N 27/32 Спосіб получения фосфидгалогенидов кадмия. Гасинец С.М., Олексеюк И.Д., Поторий М.В., Кохан А.П., Маркович М.И., Бабидорич П.И. Приоритет от 7.02.90. Опубл. 22.12.1991 Бюл.№24
7. Гороновский К.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. К., Наукова думка, 1987. - 831 с.

INVESTIGATION OF PHASE INTERACTION IN THE $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ SYSTEM

Kokhan A.P., Stasyuk Yu.M., Kovach S.K., Panyko V.V., Malesh S.V.

Seven samples of $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I} - \text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ system in whole concentration range have been obtained by solid state syntheses. The investigation of alloys was carried out by microstructure, XRD methods. On basis of MSA and XRD non-limited dissolution of compounds one in another was discovered. It can be explained by similar structure of $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ and $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ compounds, near about range of ion radius of Si^{4+} and Ge^{4+} .