

УДК 546:544.016:543.442.2

В.Я.Шемет

Луцький національний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ Cu-Ta-S

Методами рентгенівської порошкової та монокристалічної дифрактометрії проведено дослідження зразків окремих складів системи Cu-Ta-S. Визначена кристалічна структура сполуки $Cu_{0,067}Ta_{1,067}S_2$ та уточнені кристалічні структури сполук $Cu_{0,25}TaS_2$ та $Cu_{0,40}TaS_2$.

Ключові слова: дифрактометрія, кристалічна структура.

Метою даної роботи є пошук нових тернарних матеріалів та дослідження їх кристалічних структур. Для досягнення поставленої мети вирішуються такі основні завдання: проведення синтезу окремих зразків для системи Ta-Cu-S; вивчення кристалічних структур сполук, які утворюються в даній системі.

Кристалічна структура сполуки TaS_2 досліджувалась в роботі [1], а сполуки $Ta_{1,08}S_2$ – в роботі [2]. Фази Cu_xTaS_2 ($x \sim 0,01$), просторова група $P\bar{3}m$, Cu_xTaS_2 ($0,10 < x < 0,20$), структурний тип NbS_2 , просторова група $P6_3/mmc$; Cu_xTaS_2 ($0,21 < x < 0,24$), просторова група $R\bar{3}m$; Cu_xTaS_2 ($0,28 < x < 0,67$), структурний тип MoS_2 , просторова група $P6_3/mmc$ досліджувались в дисертаційній роботі професора В. Harbrechta (Німеччина, м. Марбург, Philipps University).

Методика експерименту.

Зразки складів $Cu_xTa_{1,067}S_2$ ($x=0,067, 0,133, 0,2$) та Cu_xTaS_2 ($x=0,25, 0,29, 0,30, 0,31, 0,35, 0,40$) виготовлялись сплавленням високочистих елементів (чистота є більше, ніж 99,9 вагових %) у вакуумованих кварцевих ампулах.

Синтез проводився в печі шахтного типу.

Ампули з наважками елементів нагрівали до максимальної температури 1123 К. При максимальній температурі зразки витримувались 3-6 днів. Після відпалу ампули зі зразками загартували у холодній воді.

Монокристали складів $Cu_{0,067}Ta_{1,067}S_2$, $Cu_{0,25}TaS_2$ та $Cu_{0,40}TaS_2$ приготівлені з простих речовин з додаванням невеликої кількості I_2 як газотранспортного агента.

Всі зразки досліджені методами рентгенівської порошкової дифрактометрії (порошковий дифрактометр Philips X'Pert-MPD, CuK_α випромінювання, $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, крок зйомки $0,013^\circ$, час сканування в кожній точці становив 18,85 с).

Для даних зразків проведено фазовий аналіз (таблиця 1).

Модель кристалічної структури для $Cu_{0,25}TaS_2$ та $Cu_{0,40}TaS_2$ уточнена за допомогою пакету програм CSD [3].

Кристалічна структура сполуки $Cu_{0,067}Ta_{1,067}S_2$ досліджена рентгенівським методом монокристалу (IPDS дифрактометр, MoK_α випромінювання).

Модель кристалічної структури уточнена з допомогою повнопрофільного методу найменших квадратів з використанням програми SHELX-97 [4].

Усі дослідження проводились у Німеччині (м. Марбург, Philipps University) в межах стипендії DAAD для молодих вчених.

Результати дослідження.

Результати фазового аналізу та монокристалічних досліджень наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Результати фазового аналізу та монокристалних досліджень

Склад зразка	Фази	Просторова група, параметри комірки	T, ΔT	I ₂ , мг	Синтез, дні	Розмір кристалів
Cu _{0,25} TaS ₂	Cu _{0,23} TaS ₂	$R\bar{3}m$, $a=b=0,33228(1)$ нм, $c=3,7642(1)$ нм	1123К, 50К та 1273К, 100К	6,5 11,9	4 6	Малі кристали Великі кристали
Cu _{0,29} TaS ₂	Cu _{0,23} TaS ₂ + Cu _{0,57} TaS ₂	$R\bar{3}m$, $a=b=0,33188(2)$ нм, $c=3,7658(2)$ нм $P6_3/mmc$, $a=b=0,33290(4)$ нм, $c=1,28750(9)$ нм	1123К	-	3	-
Cu _{0,30} TaS ₂	Cu _{0,23} TaS ₂ + Cu _{0,57} TaS ₂	$R\bar{3}m$, $a=b=0,33239(4)$ нм, $c=3,7675(7)$ нм $P6_3/mmc$, $a=b=0,33303(2)$ нм, $c=1,29108(5)$ нм	1123К	-	3	-
Cu _{0,31} TaS ₂	Cu _{0,57} TaS ₂	$P6_3/mmc$, $a=b=0,33265(1)$ нм, $c=1,29172(3)$ нм	1123К	-	3	-
Cu _{0,35} TaS ₂	Cu _{0,57} TaS ₂	$P6_3/mmc$, $a=b=0,332877(7)$ нм, $c=1,29502(2)$ нм	1123К, 50 К	8,6	6	Малі кристали
Cu _{0,40} TaS ₂	Cu _{0,57} TaS ₂	$P6_3/mmc$, $a=b=0,332791(9)$ нм, $c=1,29807(4)$ нм	1123К, 50 К	8,3	6	Великі кристали
Cu _{0,067} Ta _{1,067} S ₂	-	$P6_3mc$, $a=b=0,33210(5)$ нм, $c=1,2187(2)$ нм (дослідження методом монокристалу)	1173К, 70К та 1273К, 100К	6,7 12	4 6	Малі кристали Великі кристали
Cu _{0,2} Ta _{1,067} S ₂	-	-	1273К, 100К	11,9	6	Малі кристали

Координати атомів та ізотропні теплові параметри для Cu_{0,067}Ta_{1,067}S₂, Cu_{0,25}TaS₂ та Cu_{0,40}TaS₂ наведені в таблицях 2; 3; 4, відповідно.

Таблиця 2.

Координати атомів та ізотропні теплові параметри для Cu_{0,067}Ta_{1,067}S₂ ($P6_3mc$, $a=b=0,33210(5)$ нм, $c=1,2187(2)$ нм)

Атом	Положення	x/a	y/b	z/c	Зайнятість	B _{iso} × 10 ² (нм ²)
Ta	2a	0	0	0,211(3)	1	0,8(1)
Cu	2a	0	0	0,48(1)	0,2(1)	2,4(9)
S1	2b	0,67	0,33	0,3293(7)	1	0,5(8)
S2	2b	0,33	0,67	0,5736(8)	1	1,0(1)

Таблиця 3.

Координати атомів та ізотропні теплові параметри для

 $\text{Cu}_{0,25}\text{TaS}_2$ ($R\bar{3}m$, $a=b=0,33274(5)$ нм, $c=3,7744(8)$ нм)

Атом	Положення	x/a	y/b	z/c	Зайнятість	$B_{\text{iso}} \times 10^2$ (нм ²)
Ta	6c	0	0	0,08048(2)	1	0,57(5)
S1	6c	0	0	0,2117(2)	1	1,0(1)
S2	6c	0	0	0,2944(2)	1	0,63(9)
Cu1	3a	0	0	0	0,17(3)	0,9(9)
Cu2	6c	0	0	0,1557(7)	0,15(2)	1,7(8)
Cu3	6c	0,33	0,67	0,0803(5)	0,16(2)	0,6(6)
Cu4	6c	0	0	0,2534(6)	0,15(2)	1,9(8)

Таблиця 4.

Координати атомів та ізотропні теплові параметри

для $\text{Cu}_{0,40}\text{TaS}_2$ ($P6_3/mmc$, $a=b=0,33318(5)$ нм, $c=1,2987(3)$ нм)

Атом	Положення	x/a	y/b	z/c	Зайнятість	$B_{\text{iso}} \times 10^2$ (нм ²)
Ta	2c	0,33	0,67	0,25	1	0,39(6)
Cu	4f	0,33	0,67	0,034(2)	0,20(3)	1,4(6)
S2	4f	0,33	0,67	0,6300(6)	1	0,3(1)

Висновки

Синтезовано зразки складів $\text{Cu}_x\text{Ta}_{1,067}\text{S}_2$ ($x=0,067, 0,133, 0,2$) та Cu_xTaS_2 ($x=0,25, 0,29, 0,30, 0,31, 0,35, 0,40$).

Для даних зразків зроблено фазовий аналіз. Методами рентгенівської монокристалічної та порошкової дифрактометрії досліджена кристалічна структура сполуки $\text{Cu}_{0,067}\text{Ta}_{1,067}\text{S}_2$ та підтверджені кристалічні структури сполук $\text{Cu}_{0,25}\text{TaS}_2$ та $\text{Cu}_{0,40}\text{TaS}_2$. Сполуки складів $\text{Cu}_x\text{Ta}_{1,067}\text{S}_2$ ($x=0,133, 0,2$) потребують додаткового дослідження.

1. Di Salvo F. J., Bagley B.G., Voorhoeve J.M., Waszczak J.V. Preparation and properties of a new polytype of Tantalum disulfide // J. Phys.Chem. Solids. – 1973. –Vol. 34. – P.1357-1362.
2. Gotoh Y., Akimoto J., Oosawa Y. Crystal structure of 3R-Ta_{1,08}S₂ // J. Alloys Comp. – 1998. –Vol. 270. – P.115-118.
3. G.M. Sheldrick, Program for Crystal Structures Refinement, University of Göttingem, Germany, 1997.
4. L.G. Aksel'rud, Yu.N. Grin', P.Yu. Zavalij, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamensky, Collected Abstr. 12th Eur. Crystallographic Meet., Moscow, August, 1989, Vol. 3, Izv. Acad. Nauk SSSR, Moscow, 1989, p. 155.