

УДК 546.05+ 544.016.2: (546.56 + 546.185 + 546.13 + 546.141)

## ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ У СИСТЕМІ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

Погодін А.І., Кохан О.П.

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

Сполуки  $\text{Cu}_6\text{B}^{\text{V}}\text{S}_5\text{X}$  (X – Cl, Br) відносяться до складних халькогенгалогенідних фаз, що кристалізуються у структурі аргіродиту [1]. Особливістю цих сполук є висока рухливість іонів купруму (I) у твердій фазі [2,3], завдяки чому вони можуть знайти використання у якості матеріалів функціональної електроніки [4,5]. Одним із можливих шляхів управління основними властивостями функціональних матеріалів є одержання твердих розчинів двох або декількох елементів або сполук. Це дозволяє забезпечувати неперервну зміну ширини забороненої зони, температури фазового переходу, рухливості носіїв заряду, питомої електропровідності та інших фізичних властивостей. Метою даної роботи було дослідження характеру взаємодії у системі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

Синтез  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ ,  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  та сплавів на основі супроводжується рядом проблем, а саме: одержання неодноразних зразків при сплавленні при високій температурі; складність синтезу внаслідок високого тиску пари вихідних компонентів (фосфору, сірки, галогенів). Тому для вибору оптимальних температурних режимів синтезу було проведено дослідження характеру взаємодії при утворенні тетраарних фаз складу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ . Дослідження проводилось методом диференційного термічного аналізу сумішей вихідних компонентів.

Для встановлення характеру взаємодії були зняті і співставлені термограми (рис.1) утворення бінарних  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (P + S) (1),  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $2\text{Cu} + \text{S}$ ) (2), тернарних  $\text{Cu}_7\text{PS}_6$  із ( $\text{Cu} + \text{S} + \text{P}$ ) (3) та з ( $\text{Cu}_2\text{S} + \text{P} + \text{S}$ ) (4), та тетраарних

$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  з ( $\text{Cu} + \text{P} + \text{S} + \text{CuBr}$ ) (5) та з ( $\text{Cu}_2\text{S} + \text{P} + \text{S} + \text{CuBr}$ ) (6). Швидкість нагрівання складала 4 К/год.

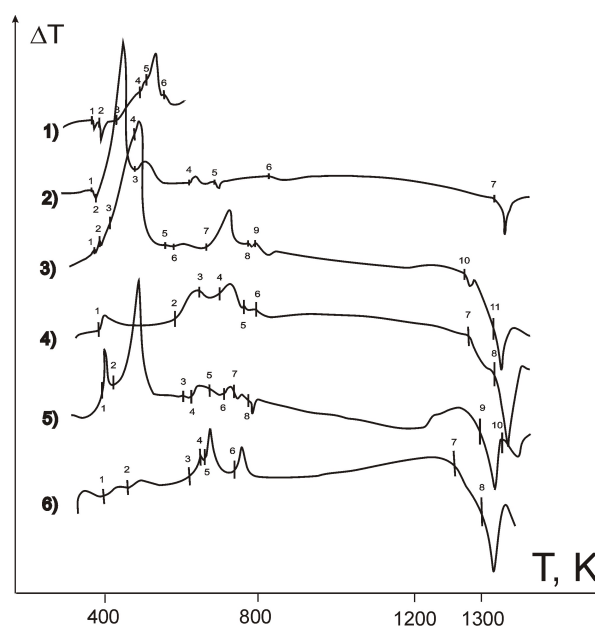


Рис. 1. Термограми утворення проміжних фаз та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ . 1)  $\text{P} + \text{S} \rightarrow \text{P}_4\text{S}_{10}$ , 2)  $\text{Cu} + \text{S} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$ , 3)  $\text{Cu} + \text{P} + \text{S} \rightarrow \text{Cu}_7\text{PS}_6$ , 4)  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{P} + \text{S} \rightarrow \text{Cu}_7\text{PS}_6$ , 5)  $\text{Cu} + \text{P} + \text{S} + \text{CuBr} \rightarrow \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , 6)  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{P} + \text{S} + \text{CuBr} \rightarrow \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

Співставленням кривих нагрівання, що характеризують утворення бінарних  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , тернарної  $\text{Cu}_7\text{PS}_6$  (із  $\text{Cu} + \text{P} + \text{S}$  та  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{P} + \text{S}$ ) із кривою утворення  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (із  $\text{Cu} + \text{P} + \text{S} + \text{CuBr}$  та  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{P} + \text{S} + \text{CuBr}$ ) встановлено, що взаємодія  $\text{Cu} + \text{S}$  починається одразу після плавлення сірки

при 394 К, причому спочатку утворюється  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuS}$ . При 445 К починається взаємодія фосфору та сірки з утворенням  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\text{P}_4\text{S}_7$ ,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  та полісульфідів загального складу  $\text{P}_4(\text{S}_x)_n$ . Екзоефект при 495 К може відповідати реакції розкладу  $\text{CuS}$  по схемі  $2\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$ . В подальшій взаємодії активну участь починає приймати  $\text{CuBr}$ , для якого при 725 К спостерігається фазовий  $\alpha \rightarrow \beta$  перехід, а при 772 К відбувається плавлення  $\text{CuBr}$ , що сприяє утворенню  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при невисокій температурі (ефект мінералізатора). Екзоефекти, що свідчать про взаємодію вихідних та проміжних речовин при синтезі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , не спостерігаються вище 800 К. Плавлення сполуки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  відбувається при 1289 К.

За даними термічного аналізу був підібраний оптимальний температурний режим синтезу тетраарних  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . Для синтезу використовували елементарні компоненти високої чистоти: мідь електролітичну М-000; фосфор (Ос.Ч. 9-3), сірку (Ос.Ч. 15-3); та попередньо синтезовані нами хлорид та бромід купруму (I), додатково очищені методом вакуумної дистиляції. Вихідні тетраарні сполуки одержані у вигляді полікристалічної маси:  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  – вишнево-червоного кольору, а  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  – жовто-оранжевий.

Взірці сплавів системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  –  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  синтезували прямим одотемпературним методом твердофазного синтезу з розтертих у агатовій ступці в порошок тетраарних сполук. Режим синтезу: температуру підвищували з швидкістю 50 К/год до 973 К і витримували 120 годин. Охолодження до кімнатної температури проводили з швидкістю 100 К/год. З метою гомогенізації після охолодження спечені взірці перетирали у агатовій ступці, повторно завантажували в ампули, відкачували до 0,13 Па і запаювали. Потім повторювали цикл твердофазного синтезу (нагрів – 50 К/год до 973 К, витримка – 72 год, охолодження – 100 К/год до кімнатної температури).

Сплави системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  –  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  були одержані у вигляді полікристалічних взірців від темно-червоного до оранжевого кольору (по мірі збільшення вмісту  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ), розтерті в порошок – від вишнево-червоного до світло-жовтого кольору. Усі сплави стійкі на повітрі.

За результатами РФА проведено розрахунки параметрів елементарної комірки сполук  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ,  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  та сплавів на їх основі. Розрахунки дифрактограм проводились за допомогою прикладної комп'ютерної програми Dicsvol 04. Дифрактограми сполук  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ,  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  та сплавів на їх основі наведено на рис.2. Усі дифрактограми сполук та сплавів проіндексовані в гранецентрованій кубічній комірі  $F\bar{4}3m$ ,  $Z=4$ .

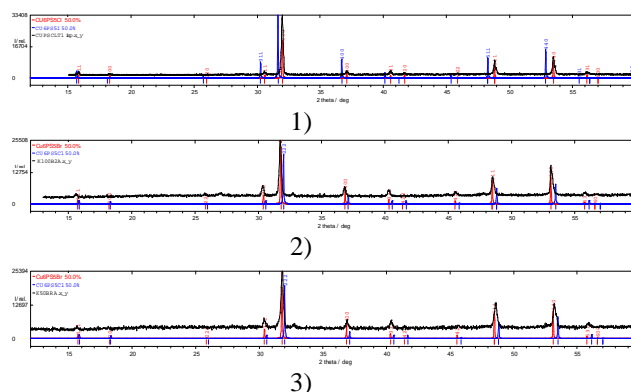


Рис.2. Дифрактограми сполук  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (1) та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (2) та сплаву складу (50%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  – 50%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ) (3)

Кількість і характер рефлексів на дифрактограмах сплавів, що містять 10 – 90 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , вказують на утворення неперервного ряду твердих розчинів. Залежність періоду решітки від складу сплавів системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  –  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  приведена на рис.3.

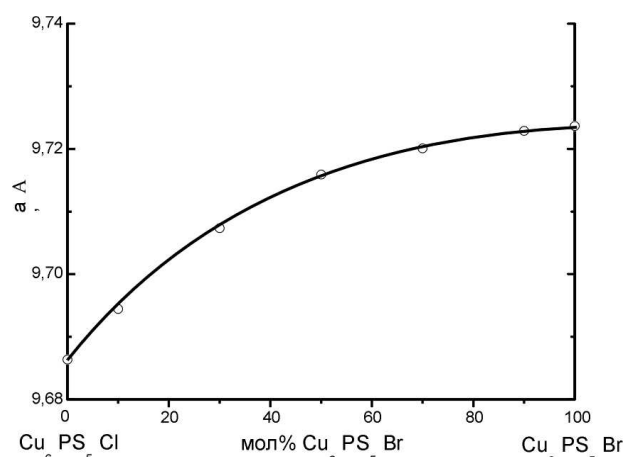


Рис.3. Залежність періоду решітки від складу сплаву системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  –  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

Дана залежність носить монотонний характер і відповідає правилу Вегарда (додатне відхилення), що свідчить про утворення неперервного ряду твердих розчинів на основі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

За результатами РФА проведено розрахунки рентгенівської густини сплавів системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , побудована залежність густини від складу (рис. 4).

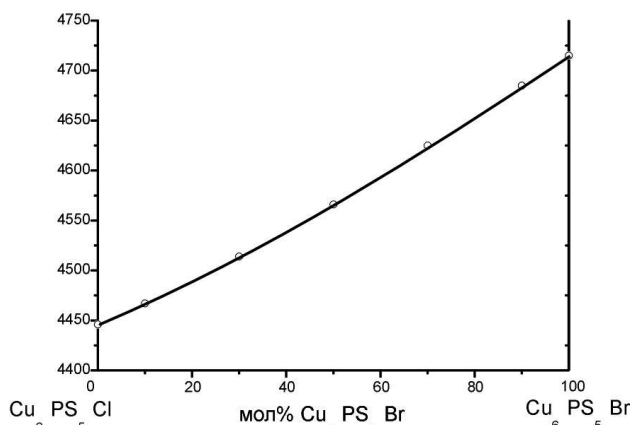


Рис.4. Залежність густини від складу сплаву системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

Усі сплави системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  досліджували методом дифузійного відбивання порошків. Спектри дифузійного відбивання сплавів системи приведено на рис.5.

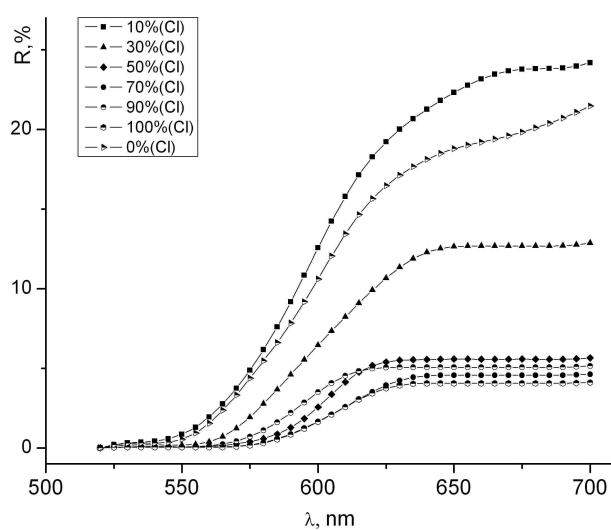


Рис.5. Спектри дифузійного відбивання сплавів системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

За результатами концентраційних досліджень встановлено, що короткохвильова границя дифузійного відбивання зміщується у довгохвильову область при заміщенні атомів Cl на Br. Зміни спектрального положення краю відбивання при аніонному заміщенні  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$  є типовими для неперервних рядів твердих розчинів заміщення.

За короткохвильовою границею дифузійного відбивання за формулою  $E_g(eV) = \frac{1.24}{\lambda(\mu\text{m})}$  розраховано оптичну ширину забороненої зони  $E_g$ . Концентраційна залежність  $E_g(x)$ , наведена на рис.6, виявилася практично лінійною з незначним згином. Авторами [6] було показано, що згин на залежності  $E_g(x)$  може відбуватися за рахунок таких факторів: 1) деформації енергетичних зон внаслідок зміни параметрів ґратки твердих розчинів; 2) зміни електронегативності; 3) структурних змін, що відбуваються при зміні довжин аніонних зв'язків.

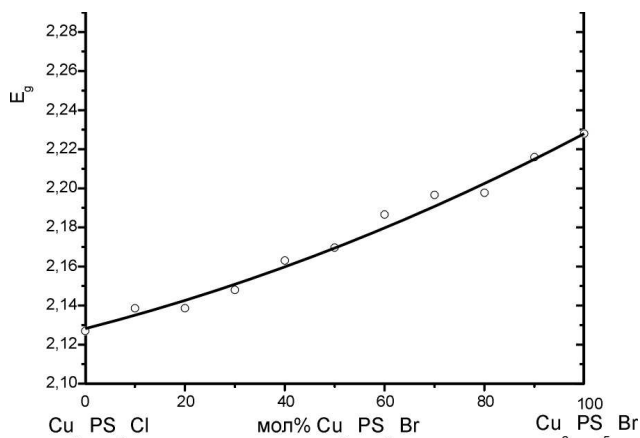


Рис.6. Концентраційна залежність ширини забороненої зони для сплавів системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

Зменшення ширини забороненої зони при заміщенні  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$  пояснюється зменшенням іонної складової зв'язку фосфор-галоген у зв'язку з більшою поляризованістю бромід-іону у порівнянні з хлорид-іоном, що пов'язано з більшим іонним радіусом бромід-іону в порівнянні з хлорид-іоном при однаковій електронній конфігурації.

Утворення неперервного ряду твердих розчинів аніон-аніонного заміщення у системі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  можна пояснити тим, що вихідні сполуки кристалізуються в комірках одного структурного типу  $F\bar{4}3m$  з близькими геометричними параметрами. Близькість кристалохімічних орбітальних ( $\text{Cl} - 0,742 \text{ \AA}$ ,  $\text{Br} - 0,851 \text{ \AA}$ ) та іонних радіусів (за Бокієм та Беловим)  $\text{Cl}^- (1,81 \text{ \AA})$  і  $\text{Br}^- (1,96 \text{ \AA})$  [7], будови валентної електронної оболонки дозволяє їм заміщувати один одного в структурі аргіродиту в межах концентрацій 0 – 100 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

### 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. Електрохімічні процеси на границі розділу фаз  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{електроліт}$  // Укр. хім. журн. – 1998. – т.64, №7. – С.36 -39
3. Studenyak I.P., Stefanovich V.O., Kranjčec M., Desnica D.I., Azhnyuk Yu.M., Kovacs Gy.Sh., Panko V.V. Raman scattering studies of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$  (Hal= Cl, Br and I) fast-ion conductors // Solid State Ionics. – 1997. – Vol.95. – P.221-225.
4. Иванов-Шиц А.К., Мурич И.В., Ионика твердого тела, т.1, Изд-во СПб. Унив., 2000, 615 с.
5. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Суперіонные проводники. - М.: Наука, 1992. - 288 с.
6. Студеняк І.П., Крањчец М. Процеси розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита. – Ужгород: Говерла, 2007. – 208 с.
7. Горонковский К.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. К., Наукова думка, 1987. - 831 с.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS IN $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ SYSTEM

Pogodin A.I., Kokhan A.P.

The formation mechanism of the compounds with argyrodite structure  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  and  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  was investigated by the thermal analyses method, the optimum condition of compound synthesis have been chosen. The samples of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  system have been obtained by solid state syntheses. The investigation of alloys was carried out by the methods of XRD, densimetry and diffuse reflection spectroscopy. The formation of solid solution in system  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  have been discovered. It is shown, that the bond gap of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{(1-x)}\text{Cl}_x$  sets at replacement of Chlorine on Bromine decreases, that is explained by diminution to ionic-covalent chemical bond.