

М.В. Поторій¹, П.М. Милян², В.В. Товт²

Фізико-хімічна взаємодія в псевдобінарних системах за участю гексахалькогіподифосфатів деяких металів

¹Ужгородський національний університет, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46;

²ІДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46, тел.: (03122) 3-41-57, e-mail: pet-milyan@yandex.ru

Методами рентгенівського фазового та диференціального термічного аналізів досліджено фізико-хімічну взаємодію в системах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)\text{-In}_4(\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6))_3$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)\text{-Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sn}_2(\text{Cd}_2)\text{P}_2\text{S}_6\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Побудовано відповідні діаграми стану. Показано, що тверді розчини на основі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ розширюють діапазон застосування даних матеріалів

Ключові слова: фазова діаграма, рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, тверді розчини.

Стаття постуила до редакції 12.08.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Останнім часом предметом дослідження багатьох матеріалознавців стали складні халькогеніди, що утворюються в системах $\text{Me} - \text{P} - \text{X}$, де $\text{Me} - \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{In}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$. В усіх зазначених системах встановлено утворення гексахалькогенгіподифосфатів загальної формули $\text{Me}_x(\text{P}_2\text{S}_6)_y$. Існування великого сімейства цього класу сполук з катіонами різного розміру і різної електронної будови є можливим завдяки наявності в них зв'язку $[\text{P}-\text{P}]$, довжина якого змінюється в широких межах. Два атоми фосфору у всіх халькогенгіподифосфатах координовані шістьма атомами халькогену й утворюють октаедри $[\text{P}_2\text{X}_6]$.

У залежності від радіусу катіону металу халькогенгіподифосфати кристалізуються в різних структурних типах. Для металів з меншими іонними радіусами переважним є структурний тип $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ або $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з октаедричною координацією металу. Сполуки цього структурного типу є шаруватими, і можуть виступати як матриці в реакціях інтеркаляції.

Для частини металів (Sn, Pb) характерне утворення халькогенгіподифосфатів, структура яких не є шаруватою, а координаційне число металу дорівнює восьми. Кристали-сегнетоелектрики $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, а також тверді розчини в них свинцю, є перспективними для практичного використання як робочі середовища в теплових і акустичних приймачах [1].

Дослідження твердих розчинів на основі вищевказаних сполук розширюють діапазон

застосування даних матеріалів. У той же час, у літературі практично відсутні повідомлення про вивчення фізико-хімічної взаємодії у псевдобінарних системах за участю тіо(селено)гіподифосфатів, за винятком систем $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)\text{-Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ [2]. А в роботі [3] приведені результати рентгенофазового дослідження систем $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Виходячи з вищесказаного, дослідження фізико-хімічної взаємодії у псевдобінарних системах за участю халькогенгіподифосфатів є актуальним.

Раніше були досліджені потрійні системи $\text{Sn}(\text{In}, \text{Zn}, \text{Cd})\text{-P-S}(\text{Se})$, встановлений характер утворення гексахалькогенгіподифосфатів відповідних металів, розшифровані або уточнені кристалічні структури деяких з них [4-8]. У даній роботі повідомляється про дослідження фізико-хімічної взаємодії в системах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)\text{-In}_4(\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6))_3$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)\text{-Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sn}_2(\text{Cd}_2)\text{P}_2\text{S}_6\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

I. Експериментальна частина

Для синтезу сплавів використовували елементарні компоненти. З огляду на характер реакцій між компонентами, що відбуваються з інтенсивним виділенням теплоти і сильним зростанням тиску в ампулі, приймалися міри для запобігання розгерметизації ампул. Для одержання зразків використовували метод двотемпературного синтезу, із градієнтом температури 50 К. У якості мінералізуючої домішки вносили невеликі кількості

(3 – 5 мг/см³) йоду. Ампули з шихтою повільно нагрівали з тривалими витримками при критичних температурах компонентів. З метою забезпечення повної взаємодії компонентів синтезований продукт кілька разів переганяли з одного в інший кінець ампули, змінюючи градієнт температури на зворотний. Відпал синтезованих сплавів проводили при 673 – 723 К на протязі 300 годин. Фазовий склад отриманих сплавів досліджували методами диференційно-термічного (НТР-62М) та рентгенофазового (ДРОН-3) аналізів.

II. Результати та їх обговорення

Вищевказані системи по типах заміщення можна розділити на три групи:

- гомозарядне катіонне заміщення ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ – $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$);
- гетерозарядне катіонне заміщення ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ – $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$);
- гомозарядне аніонне заміщення ($\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$).

На рис. 1 приведена діаграма фазових рівноваг у системі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Вона характеризується евтектичним типом взаємодії з обмеженим розчиненням вихідних сполук. Її часткова квазібінарність обумовлена інконгруентним характером утворення $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Температура евтектичного перетворення складає 1003 ± 5 К, склад точки евтектики 30 мол. % $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$. За даними РФА область існування α -твердого розчину на основі $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ не перевищує 10 мол. % та β -твердого розчину на основі β - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 10 мол. %.

Діаграма стану системи $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ – $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ приведена на рис. 2. Як видно з рисунку, вона також евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів. Евтектична точка зміщена в сторону $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ і має координати: 928 ± 5 К і 15 мол. % $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Розчинність $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ у $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ за результатами рентгенофазового аналізу не перевищує 5 мол. %, у той же час гіпоселенодифосфат кадмію розчиняє до 45 мол. % $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Фізико-хімічна взаємодія в системі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис.3) подібна до взаємодії у вищевказаних системах. Координати евтектичної точки: 928 К і 15 мол. % $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Розчинність $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ не перевищує 10 мол. %, у той час як гіпотіодифосфат цинку розчиняє до 5 мол. % $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Евтектична взаємодія в системах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ – $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у першу чергу викликана істотною відмінністю кристалічних структур компонентів. Для кадмію і цинку переважною є октаедрична координація атомами халькогену. В той же час олово в структурах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ координовано вісьмома атомами халькогену, що є наслідком наявності неподіленої електронної пари в олова в стані Sn^{2+} і нестійкості структури з октаедричною координацією. Даний

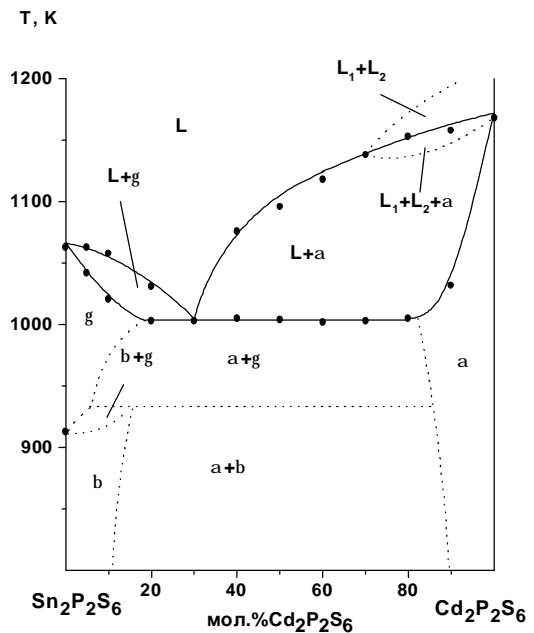


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

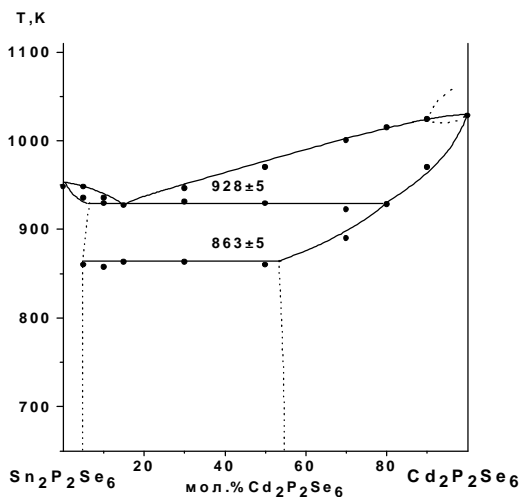


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ – $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

висновок підтверджується існуванням для олова в стані Sn^{4+} сполуки SnP_2S_6 зі структурою, характерною для шаруватих халькогенгіподифосфатів. Дана відмінність у будові електронних оболонок олова і кадмію призводить до того, що, незважаючи на дуже близькі значення іонних радіусів, області гомогенності твердих розчинів заміщення на основі сполук олова не перевищують 10 мол. %.

Система $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 4) належить до систем з необмеженою розчинністю компонентів, як у рідкому, так і у твердому стані. Необмежена розчинність у системі $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є наслідком ізоструктурності тіогіподифосфатів кадмію і цинку. Хоча розходження в катіонних радіусах досить істотне: $r_{\text{Cd}}/r_{\text{Zn}} = 1,19$ (по Бокію-Белову в октаедричному оточенні). Очевидно, розмірний

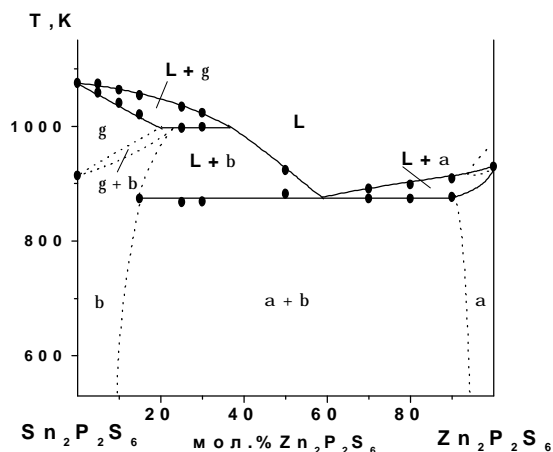


Рис. 3. Діаграма стану системи $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

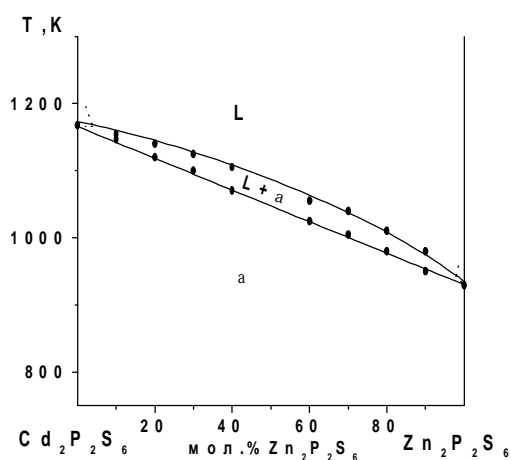


Рис. 4. Діаграма стану системи $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

фактор у даному випадку не є визначальним. Основним критерієм утворення НРТР у даній системі варто вважати структурно-термодинамічний фактор [9], відповідно до якого визначальною є близькість електронної будови електронних оболонок кадмію і цинку. Разом з тим, з аналізу кристалічної структури $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ випливає, що катіони кадмію і цинку мають досить великі значення еквівалентних термічних факторів, що, як відомо, є мірою локального теплового руху іонів і характеризує легкість протікання обмінних реакцій між вихідними сполуками.

Діаграми стану систем $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ приведені на рис. 5, 6. Система $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів. Координати евтектичної точки: 1005 ± 2 К, 6 мол. % $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$. Розчинність $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ у $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ не перевищує 3 мол. %, у той же час тіогіподифосфат індію розчиняє до 20 мол. % $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

У системі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ методом ДТА зафіксоване утворення сполуки $\text{Sn}_{1.6}\text{In}_{0.27}\text{P}_2\text{S}_6$, що існує в інтервалі температур 848 – 906 К. Із селеногіподифосфатом індію дана сполука утворює евтектику при 858 К. Розчинність $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ у

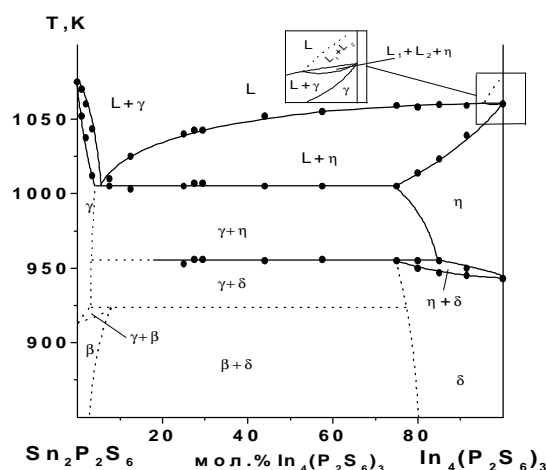


Рис. 5. Діаграма стану системи $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$.

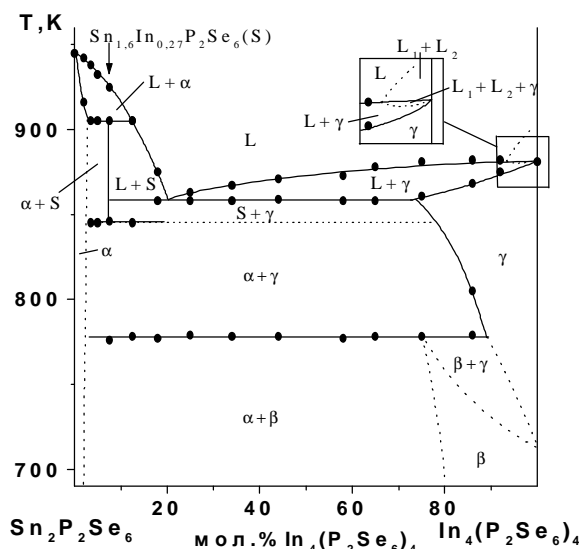


Рис. 6. Діаграма стану системи $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$.

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ за результатами рентгенофазового аналізу не перевищує 1,7 мол. %, у той же час похідне індію розчиняє до 20 мол. % $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

У системах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ на основі вихідних сполук реалізується тип твердого розчину заміщення з відніманням. Один іон олова Sn^{2+} заміщується на $2/3\text{In}^{3+} + 1/3$, де - вакансія металу. Структура тіо(селено)гіподифосфату індію подібна до структури сполук кадмію, де третина октаедричних пустот, зайнятих атомами кадмію, у $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ і $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ залишається вакантною, виходячи з вимог електронейтральності. Формули граничних складів твердих розчинів на основі похідних олова й індію можна записати: $\text{Sn}_{1.94}\text{In}_{0.04}\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_{1.966}\text{In}_{0.023}\text{P}_2\text{Se}_6$.

Значна кількість вакансій у катіонній підгратці сполук олова при заміщенні індієм сильно дестабілізує структуру, що виявляється в дуже вузьких областях гомогенності на їхній основі. З іншого боку, заміщення індію на олово відбувається

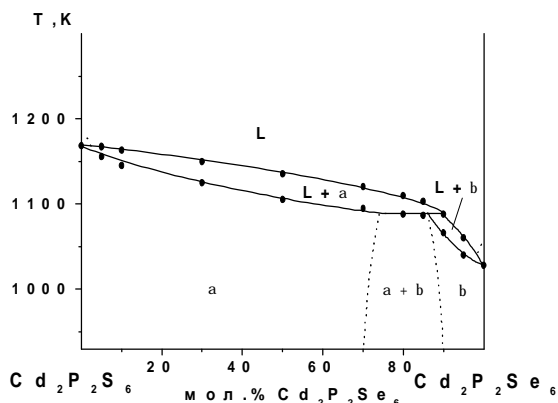


Рис. 7. Діаграма стану системи $Cd_2P_2S_6-Cd_2P_2Se_6$.

значно легше завдяки наявності в структурі халькогенфосфатів індію вакансій і деформація координаційних поліедрів не настільки велика, що

знаходить своє відображення в більш протяжних областях твердих розчинів.

Взаємодія в системі $Cd_2P_2S_6-Cd_2P_2Se_6$ (рис. 7) – перитектичного типу. Координати точки перитектики: 1088 ± 5 К і 10 мол. % $Cd_2P_2Se_6$. При температурі відпалу $Cd_2P_2S_6$ розчиняє до 70 мол. % $Cd_2P_2Se_6$, тоді як розчинність $Cd_2P_2S_6$ у $Cd_2P_2Se_6$ не перевищує 10 мол. %. Таку взаємодію в цій системі можна пояснити відмінністю у структурах тіо- і селенопохідних. Відомо, що при переході від сірки до селену збільшується поляризуємість іонів. У зв'язку з цим, ступінь іонності зв'язків зменшується в тому ж напрямку, що, відповідно, приводить до зменшення температури плавлення сполук. Невелике розходження у величинах іонних радіусів халькогенів призводить до утворення широких областей твердих розчинів. Розрив взаємної розчинності компонентів визначається різною кристалічною структурою сполук.

- [1] Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка. *Сегнетоэлектрики семейства $Sn_2P_2S_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица*. Львов. 264 с. (1994).
- [2] М.В. Поторій, Л.А. Сейковская, Ю.В. Ворошилов. Тройная взаимная система $Sn, Pb || P_2S_6, P_2Se_6$ // *Изв. высших учебн. завед. Сер. "Химия и химическая технология"*, **31**(8), сс. 21-24 (1988).
- [3] R. Brec. Review on structural and chemical properties of transition metal phosphorous trisulfides MPS_3 // *Solid State Ionics*, **22**(1), pp. 3-30 (1986).
- [4] Ю.В. Ворошилов, М.В. Поторій, Л.А. Сейковская, И.П. Приц Кристаллическая структура $Sn_2P_2Se_6$ и его аналогов. Ужгород. ун-т. Ужгород. Деп. в УкрНИИТИ. № 256-Ук-88. 12 с. (1988).
- [5] И.П. Приц. *Взаимодействие в системах $(Sn,Pb)-P$ -халькоген*. Дисс. канд. хим. наук, Киев. 141с. (1989).
- [6] В.Ю. Гебеш, М.В. Поторій, Ю.В. Ворошилов. Фазовые равновесия в системе $In-P-S$ // *УХЖ*, **57**(8), сс. 803-805 (1991).
- [7] Ю.В. Ворошилов, В.Ю. Гебеш, М.В. Поторій. Фазовые равновесия в системе $In-P-Se$ и кристаллическая структура $\beta-In_4(P_2Se_6)_3$ // *Неорган. материалы*, **27**(12), сс. 2495-2498 (1991).
- [8] В.В. Товт, М.В. Поторій, Ю.В. Ворошилов. Физико-химическое исследование систем $Cd-P-S(Se)$ // *Неорган. материалы*, **35**(11), сс. 1108-1112 (1999).
- [9] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*. Высшая школа, М. 528 с. (1975).

М.В. Potoriy¹, P.M. Milyan², V.V. Tovt²

Physico-Chemical Interaction In Pseudobinary Systems of Hexachalcohypodiphosphates of Some Metals

¹Uzhhorod National University, Department of Chemistry, Uzhgorod, Ukraine

²SRS Physics and Chemistry of Solids, Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine

Physico-chemical interaction in $Sn_2P_2S_6(Se_6)-In_4(P_2S_6(Se_6))_3$, $Sn_2P_2S_6(Se_6)-Cd_2P_2S_6(Se_6)$, $Cd_2P_2S_6-Cd_2P_2Se_6$, $Sn_2(Cd_2)P_2S_6-Zn_2P_2S_6$ systems was studied by X-ray phase and differential thermal methods of analysis. Corresponding phase diagrams have been built. It is shown that solid solutions based on $Sn_2P_2S_6(Se_6)$ expand the band of application of given materials.

Keywords: phase diagrams, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, solid solutions.