

УДК 536.42+548.73

Н. А. Татарин – аспірант Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Г. М. Бирук – студентка V курсу хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Ж. О. Кормош – кандидат хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії та екологічних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, декан хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Л. В. Пискач – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Дослідження системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CoS} - \text{TiS}_2$ при 870 К

Роботу виконано на кафедрі неорганічної та фізичної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CoS} - \text{TiS}_2$ при 870 К. У цій системі виявлено нові тернарний та тетрарний сульфід, що кристалізуються в кубічній сингонії: просторовій групі $Fd-3m$, стр. типі MgAl_2O_4 з параметрами елементарної комірки для $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8 - a = 0,99003$ нм і для $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9 - a = 1,00034$ нм, утворюючи між собою необмежений ряд твердих розчинів.

Ключові слова: халькогеніди, ізотермічний переріз, кристалічна структура, рентгенівська дифракція.

Татарин Н. А., Бирук Г. М., Кормош Ж. А., Парасюк О. В., Пискач Л. В. Исследование системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CoS} - \text{TiS}_2$ при 870 К. По результатам рентгенофазового анализа построено изотермическое сечение системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CoS} - \text{TiS}_2$ при 870 К. В этой системе выявлено новые тернарный и тетрарный сульфиды, которые кристаллизуются в кубической сингонии, пространственной группе $Fd-3m$, стр. типе MgAl_2O_4 с параметрами элементарной ячейки для $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8 - a = 0,99003$ нм и для $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9 - a = 1,00034$ нм, образуя между собой неограниченный ряд твердых растворов.

Ключевые слова: халькогениды, изотермическое сечение, кристаллическая структура, рентгеновская дифракция.

Tataryn N. A., Byruk G. M., Kormosh Zh. O., Parasiuk O. V., Piskach L. V. Investigation of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CoS} - \text{TiS}_2$ System at 870 K. Isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CoS} - \text{TiS}_2$ system at 870 K was investigated by X-ray phase analysis results. A new ternary and a quaternary sulfide were discovered in this system. They both crystallize in the cubic symmetry, space group $Fd-3m$, MgAl_2O_4 structure type, with the unit cell parameters $a = 0,99003$ nm for $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$ and $a = 1,00034$ nm for $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9$. The compounds form a continuous solid solution series.

Key words: chalcogenides; isothermal section; crystal structure; X-ray powder diffraction.

Постановка наукової проблеми та її значення. Потрійна система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CoS} - \text{TiS}_2$ утворена бінарними сполуками, що знайшли практичне використання як функціональні матеріали напівпровідникової техніки. В деяких аналогічних системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{B}^{\text{II}}\text{S} - \text{TiS}_2$ утворюються сполуки типу $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}_3\text{S}_8$ (B^{II} : Mn, Fe, Ni; C^{IV} : Sn, Ti, Zr). Дослідження є **актуальним** тому, що зосереджене на виявленні нових тетрарних фаз.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Огляд відомостей за системою $\text{Cu} - \text{S}$ здійснили Абрикосов та ін. [3]. Найбільш стабільною у ній є сполука Cu_2S з конгруентним типом плавлення, незначною областю гомогенності та поліморфізмом [1; 3]. Згідно з літературними даними встановлено три модифікації фази зі складом, близьким до Cu_2S . Низькотемпературний халькоцит Cu_2S описаний у моноклінній сингонії (пр. гр. $P2_1/c$) у роботі [9]. Проміжна модифікація представлена у тетрагональній сингонії (пр. гр. $P4_32_12$) у роботі [11]. Структура високотемпературного халькоциту Cu_2S , що досліджувалась у роботі [6], є гексагональною (пр. гр. $P6_3/mmc$). Кубічна елементарна комірка визначена для високотемпературної модифікації $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (пр. гр. $Fd-3m$) [20].

Фазова діаграма системи Co – S [2] побудована в інтервалі 0–70 ат. % S, де вказано на наявність п'яти сполук, із яких лише сполука CoS утворюється конгруентно. Кристалічна структура сполуки CoS описана в [4] у гексагональній сингонії (пр. гр. $P6_3/mmc$).

Фазова діаграма системи Ti – S [15] побудована у повному інтервалі концентрацій. Однак спосіб утворення сполуки TiS_2 не встановлено. Кристалічна структура сполуки TiS_2 досліджена у тригональній сингонії [18] (пр. гр. $P-3m1$), у кубічній сингонії (пр. гр. $Fd-3m$) [19], а також у моноклінній сингонії (пр. гр. $C2/m$) [17].

Фазові діаграми систем $Cu_2S - CoS$, $CoS - TiS_2$ та $Cu_2S - TiS_2$, що є обмежувальними, у літературі не виявлені. Проте відомі кристалографічні характеристики сполуки Cu_4TiS_4 , що існує у системі $Cu_2S - TiS_2$: тетрагональна сингонія, пр. гр. $I-42m$ [14].

На сьогодні є відомості про тетраарні купрумівмісні сульфідні складу $Cu_2B^{IV}C^{IV}_3S_8$, що можуть існувати в системах $Cu_2S - B^{IV}S - TiS_2$. Найвідомішим представником є родостанін $Cu_2FeSn_3S_8$, який кристалізується в тетрагональній сингонії (СТ Fe_2SnS_4 , пр. гр. $I4_1/a$) [12]. Досліджена також кристалічна структура $Cu_2MnTi_3S_8$, $Cu_2NiTi_3S_8$ [16], $Cu_{7,38}Mn_4Sn_{12}S_{32}$, $Cu_{7,07}Ni_4Sn_{12}S_{32}$ [10], $Cu_2FeTi_3S_8$, $Cu_2FeZr_3S_8$ [13]. Ці сполуки перехідних 3d-елементів належать до фаз зі змішаною координацією. В утворенні їх хімічного зв'язку важливе значення відіграють d-орбіталі, оскільки викликають певні структурні особливості. Упорядковане заповнення тетраедричних і октаедричних позицій у структурі дає змогу віднести їх до нормальних халькогенідних шпінелей. Дифрактограми цих сполук проіндексовані в кубічній сингонії (СТ $MgAl_2O_4$, пр. гр. $Fd-3m$).

Матеріали та методи. Зважаючи на фізико-хімічні властивості простих речовин (Cu, Co, Ti, S) та компоненти системи $Cu_2S - CoS - TiS_2$, був вибраний однотемпературний ампульний метод синтезу. Склади сплавів у досліджуваній системі подано на концентраційному трикутнику (рис. 1).

Компонування шихти для синтезу зразків проводилося з таких високочистих простих речовин, як мідь, кобальт, титан, сірка з вмістом основної речовини 99,99 мас. %. Розраховані, відповідно до складу зразків, маси простих речовин (маса шихти – 1,5 г) завантажували у товстостінні кварцові контейнери, вакуумували до тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па і киснево-газовим пальником перепаювали його у верхній частині. Для синтезу використовувалися печі типу СШОЛ із автоматичною системою регулювання та підтримки температури. На першій стадії синтезу проходило повне зв'язування сірки. Температуру в печі підвищували зі швидкістю 20 К/год до 720 К. За цієї температури сплави витримували 24 год. Далі температуру підвищували зі швидкістю 20–30 К/год до 1170 К, витримували 6 год та охолоджували в режимі виключеної печі. Після першої стадії синтезу продукти реакції перетирали в агатовій ступці до дрібнодисперсного стану і пресували в таблетки. Отримані зразки нагрівали до 1270 К, витримували 20 год та охолоджували до температури гомогенізуючого відпалу – 870 К. Після відпалу протягом 250 год сплави загартовували у холодній воді.

Дифрактограми зразків для проведення рентгенофазового аналізу та розрахунку кристалічних структур сполук отримані за допомогою порошкового дифрактометра ДРОН 4-13 (CuK_{α} -випромінювання, $10^{\circ} \leq 2\Theta \leq 80^{\circ}$, крок зйомки $0,05^{\circ}$, експозиція 2 с – РФА; $10^{\circ} \leq 2\Theta \leq 100^{\circ}$, крок зйомки $0,05^{\circ}$, час відліку в точці 20 с – РСА). Визначення кристалічних структур сполук проводилось з використанням програми CSD [7].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Для визначення фазового складу синтезованих сплавів використовували теоретичні порошкограми вихідних бінарних Cu_2S [6; 9; 11; 20], CoS [4], TiS_2 [17–19] і тернарної Cu_4TiS_4 [14] сполук.

Після порівняльного аналізу з експериментальними порошкограмами встановлено, що Cu_2S належить до моноклінної сингонії (пр. гр. $P2_1/c$); CoS – до гексагональної сингонії (пр. гр. $P6_3/mmc$); TiS_2 – до тригональної сингонії (пр. гр. $P-3m1$) та Cu_4TiS_4 – до тетрагональної сингонії (пр. гр. $I-42m$).

У системах $Cu_2S - CoS$ і $CoS - TiS_2$ утворення нових тернарних фаз не встановлено. В обмежувальній системі $Cu_2S - TiS_2$, окрім відомої тернарної сполуки Cu_4TiS_4 , виявлено фазу, стехіометричний склад якої відповідає сполуці $Cu_2Ti_4S_9$. Проаналізувавши потрійну систему Cu – Ti – S виявлено ряд відомих у літературі фаз, які можна розмістити на перетинах $Cu_2S - TiS_2$ та Cu – TiS_2 . У концентраціях, близьких до нової тернарної сполуки $Cu_2Ti_4S_9$, знаходяться: $Cu_{0,07}Ti_2S_4$, $CuTi_2S_4$, $Cu_{7,44}Ti_{16}S_{32}$, $Cu_{2,1}Ti_3S_6$, кожна з яких кристалізується у кубічній сингонії з пр. гр. $Fd-3m$. Отже, ми вважаємо, що це є великий твердий розчин. Виявлена фаза $Cu_2Ti_4S_9$ є ізоструктурною до нової тетраарної фази, знайде-

ної в досліджуваній потрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CoS} - \text{TiS}_2$ при складі: 20 мол. % Cu_2S , 20 мол. % CoS , 60 мол. % TiS_2 , і яку можна описати формулою $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$. Дифрактограми сплавів по ізоконцентраті 20 мол. % Cu_2S у межах встановленого твердого розчину представлені на рисунку 1.

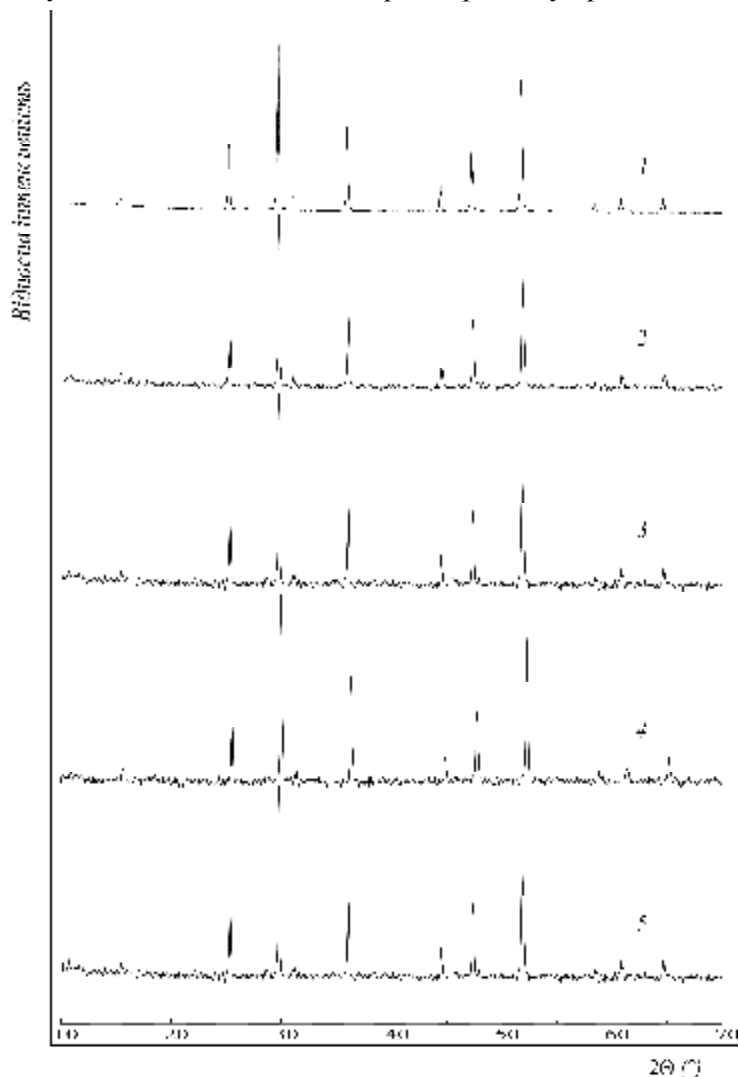


Рис. 1. Дифрактограми сплавів складів: **1** – 20 мол. % Cu_2S , 80 мол. % TiS_2 ; **2** – 20 мол. % Cu_2S , 5 мол. % CoS , 75 мол. % TiS_2 ; **3** – 20 мол. % Cu_2S , 10 мол. % CoS , 70 мол. % TiS_2 ; **4** – 20 мол. % Cu_2S , 15 мол. % CoS , 65 мол. % TiS_2 ; **5** – 20 мол. % Cu_2S , 20 мол. % CoS , 60 мол. % TiS_2

Сполуки $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9$ і $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$ належать до одного структурного типу – шпінелі. Як вихідну модель розрахунку сполуки $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9$ використали координати атомів сполуки CuTi_2S_4 [8], а сполуки $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$ – координати атомів сполуки $\text{Cu}_{7,38}\text{Mn}_4\text{Sn}_{12}\text{S}_{32}$ [10], теоретичні порошкограми яких за допомогою програми Powder Cell порівнювались з експериментально одержаними для $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9$ та $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$. Уточнення структурних параметрів досліджуваних сполук проводились за методом повнопрофільного аналізу (методом Рітвельда), за допомогою пакету програм CSD [19]. Рентгеноструктурні дослідження отриманих сульфідів проводились на полікристалічних зразках.

За результатами дослідження потрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CoS} - \text{TiS}_2$ за температури 870 К був побудований ізотермічний переріз (рис. 2). На обмежувальній стороні утворюється великий твердий розчин на основі нової тернарної фази $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9$, що простягається в середину системи, включаючи склад нової тетраарної фази $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$. На перерізі наявні п'ять однофазних областей, що відповідають бінарним сполукам (Cu_2S , CoS , TiS_2), тернарній сполуці (Cu_4TiS_4) і α -твердому розчину між нововиявленими сполуками $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9$ та $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$, сім двофазних областей: $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_4\text{TiS}_4$, $\alpha - \text{Cu}_4\text{TiS}_4$, $\alpha - \text{TiS}_2$, $\text{TiS}_2 - \text{CoS}$, $\text{Cu}_4\text{TiS}_4 - \text{CoS}$, $\alpha - \text{CoS}$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CoS}$ та три трифазні області: $\alpha - \text{TiS}_2 - \text{CoS}$, $\alpha - \text{Cu}_4\text{TiS}_4 - \text{CoS}$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_4\text{TiS}_4 - \text{CoS}$.

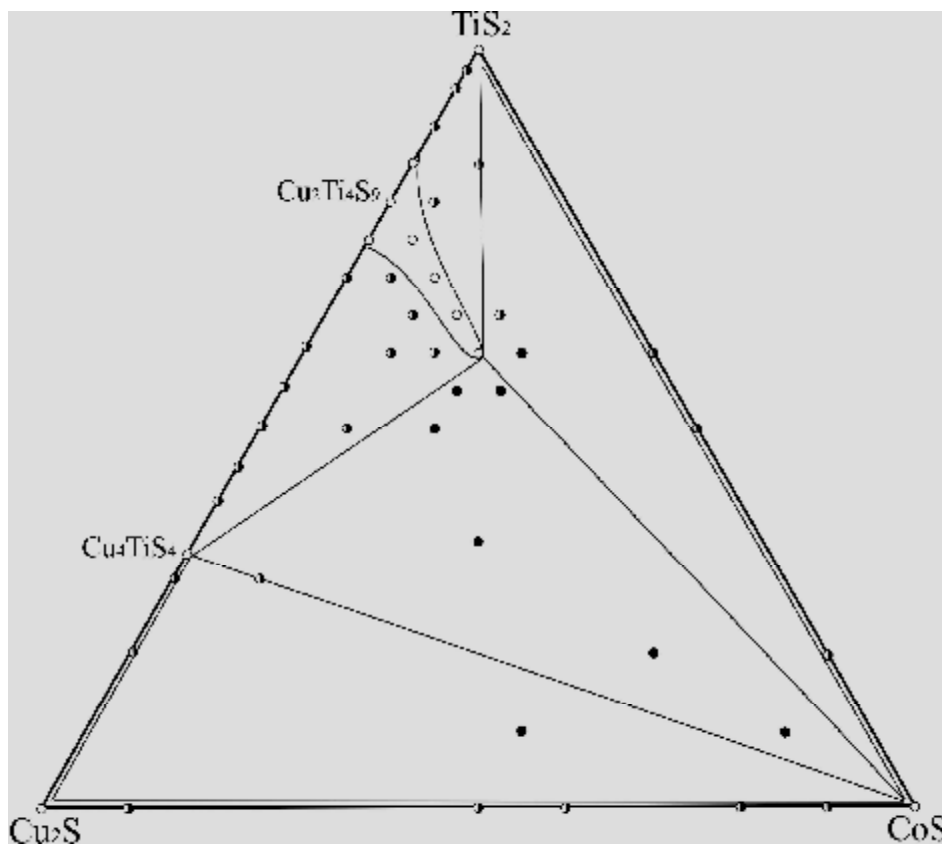


Рис. 2. Ізотермічний переріз систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CoS} - \text{TiS}_2$ за 870 K

На рисунку 3 наведено експериментальну, розрахункову та різницеву дифрактограми нових сполук.

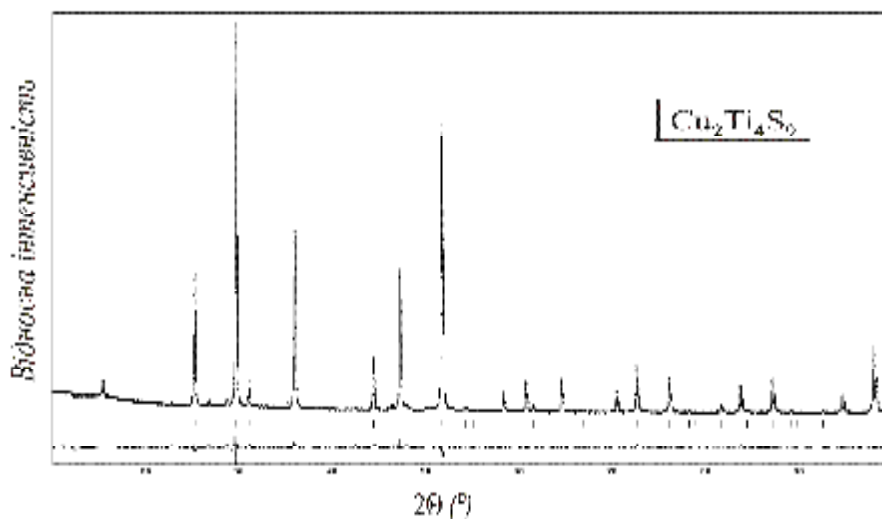
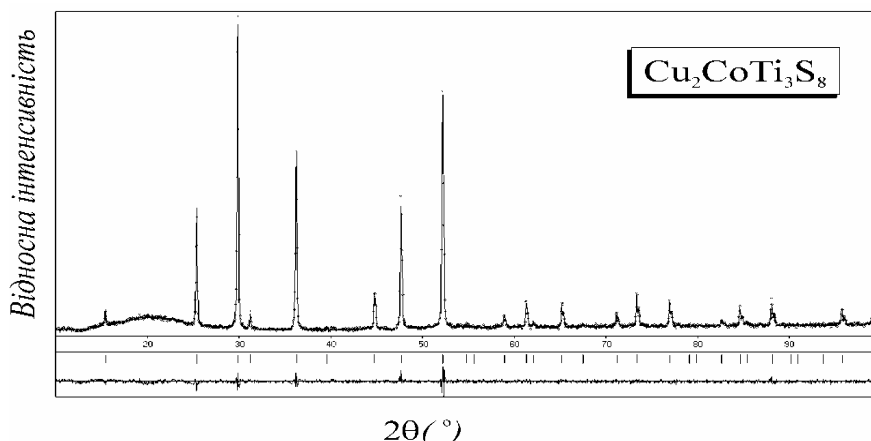


Рис. 3. Експериментальна, розрахункова та різницєва дифрактограми $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9$

Рис. 4. Експериментальна, розрахункова та різницева дифрактограми $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$

Результати розрахунку параметрів комірок сполук $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9$ та $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$ в ізотропній апроксимації наведено в таблиці 1. У таблиці 2 наведено міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі нових сульфідів титану (ПГ $Fd-3m$, СТ MgAl_2O_4), в таблиці 3 – координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів цих сполук.

Таблиця 1

Результати дослідження кристалічної структури сульфідів титану (ПГ $Fd-3m$, СТ MgAl_2O_4)

Склад		$\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9$	$\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$
Параметри елементарної комірки	a , нм	1,00034(1)	0,99003
	V , нм ³	1,00102(4)	0,97039
Розрахована густина	ρ , г/см ³	3,8161(1)	4,0122
Фактори достовірності	R_1	0,0364	0,0472
	R_2	0,0725	0,1223

Таблиця 2

Міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі сульфідів титану (ПГ $Fd-3m$, СТ MgAl_2O_4)

$\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9$				$\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$			
Атоми		δ , нм	б	Атоми		δ , нм	КЧ
Cu	-4S	0,244	4	Cu	-4S	0,2267(3)	4
Ti	-6S	0,227	6	M*	-6S	0,2406(3)	6
S	-Cu	0,227	4	S	-Cu	0,2267(3)	4
	-3Ti	0,244			-3M*	0,2406(3)	

M* – 0,75(Ti)+0,25(Co)

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі сульфідів титану (ПГ $Fd-3m$, СТ MgAl_2O_4)

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП	$B_{\text{ізо}} \times 10^2$, нм ²
$\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9$						
Cu	8a	1/8	1/8	1/8	1	0,95(3)
Ti	16d	1/2	1/2	1/2	1	0,78(3)
S	32e	0,7438(2)	x	x	1	0,59(3)
$\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$						
Cu	8a	1/8	1/8	1/8	1	0,9
M*	16d	1/2	1/2	1/2	0,75(Ti)+0,25(Co)	0,7
S	32e	0,7428	x	x	1	0,24

M* – 0,75(Ti)+0,25(Co)

Висновки. Побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CoS} - \text{TiS}_2$ при 870 К. Виявлено існування нової тернарної і тетрарної фаз $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9$ і $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$, які кристалізуються у кубічній сингонії (ПП $Fd-3m$, СТ MgAl_2O_4), з параметрами елементарної комірки для $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9$ $a = 1,00034$ нм і $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$ $a = 0,99003$ нм, утворюючи між собою при 870 К необмежений ряд твердих розчинів.

Список використаної літератури

1. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники / Н. А. Горюнова. – М. : Сов. радио, 1968. – 267 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. В 3 т. Т. 1 / под ред. Н. В. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.
3. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. Ф. Поречкая [и др.]. – М. : Наука, 1975. – 220 с.
4. Alsen N. Roentgenographische Untersuchungen der Kristallstrukturen von Magnetkies, Breithauptit, Pentlandit, Millerit und verwandten Verbindungen / N. Alsen // J. Sol. State Chem. – 1987. – S. 191–203.
5. Binary Alloy Phase Diagrams (editor-in-chief T. B. Massalski). – 2nd edition, Plus Updates, CD version 1.0. – Ohio : ASM International, 1996.
6. Buerger M. J. Distribution of the atoms in high chalcocite, Cu_2S / M. J. Buerger, B. J. Wuensch // Science. – 1963. – Vol. 141. – P. 276–277.
7. CSD – Universal program package for single crystal or powder structure data treatment / L. G. Aksel'rud, P. Yu. Zavalij, Yu. N. Grin' [et al.] // Mater. Science Forum. – 1993. – Vol. 133. – P. 335.
8. Crystal structure and physical properties of a new CuTi_2S_4 modification in comparison to the thiospinel / [N. Soheilnia, K. M. Kleinke, E. Dashjav, H. L. Cuthbert et al.] // Inorg. Chem. – 2004. – Vol. 43. – № 20. – P. 6473–6478.
9. Evans H. T. The crystal structures of low chalcocite and djurleite / H. T. Evans // Z. Krist. – 1979. – Vol. 150. – P. 299–320.
10. Garg G. Single crystal structures of two new cation-deficient thiospinels: $\text{Cu}_{7,38}\text{Mn}_4\text{Sn}_{12}\text{S}_{32}$ and $\text{Cu}_{7,07}\text{Ni}_4\text{Sn}_{12}\text{S}_{32}$ / G. Garg, S. Bobev, A. K. Ganguli // Solid State Ionics. – 2002. – Vol. 146. – P. 195–198.
11. Janosi A. La structure du sulfure cuivreux quadratique / A. Janosi // Acta Cryst. – 1964. – Vol. 17. – P. 311–312.
12. Jumas J. Structure du rhodostannite synthetique / J. C. Jumas, E. Philippot, M. Maurin // Acta Cryst. B. – 1979. – Vol. 35. – P. 2195–2197.
13. Kormosh Zh. The $\text{Cu}_2\text{FeTi}_3\text{S}_3$ and $\text{Cu}_2\text{FeZr}_3\text{S}_3$ compounds: Crystal structure and electroanalytical application / [Zh. Kormosh, A. Fedorchuk, K. Wojciechowski et al.] // Mater. Sci. Eng. C. – 2011 (in press).
14. Klepp K. O. Synthesis and crystal structure of Cu_4TiS_4 : a novel chalcogenide with tetrahedrally coordinated titanium / K. O. Klepp, D. Gurtner // J. Alloys Compd. – 1996. – Vol. 243. – P. 19–22.
15. Murray J. L. Binary Alloy Phase Diagrams : S – Ti (Sulfur-Titanium) / J. L. Murray ; [ed. T. B. Massalski] // ASM International, Materials Park. – Ohio, 1992. – P. 3286–3288.
16. New compounds $\text{Cu}_2\text{MnTi}_3\text{S}_3$ and $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_3$ thiospinel structure / [V. P. Sachanyuk, A. O. Fedorchuk, I. D. Oleksyuk, O. V. Parasyuk et al.] // Mater. Res. Bul. – 2007. – Vol. 42. – P. 143–148.
17. Structural investigation of mercury-intercalated titanium disulfide. 1. The crystal structure of $\text{Hg}_{1,24}\text{TiS}_2$ / [P. Ganal, P. Moreau, G. Ouvrard et al.] // Chem. Mater. – 1995. – Vol. 7. – P. 1132–1139.
18. Structure determination of LiXTiS_2 by neutron diffraction / [J. R. Dahn, W. R. McKinnon, W. R. Haering et al.] // Canad. J. Phys. – 1980. – Vol. 58. – P. 207–213
19. Structure of the cubic intercalate MgxTiS_2 / [P. Lightfoot, F. Krok, J. L. Nowinski, P. G. Bruce] // J. Mater. Chem. – 1992. – Vol. 2 – P. 139–140.
20. Yamamoto K. X-Ray Study of the Average Structures of the Cu_2Se and $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ in the Room Temperature and the High Temperature Phases / K. Yamamoto, S. Kashida // J. Sol. State Chem. – 1991. – Vol. 93. – P. 202–211.

Статтю подано до редколегії
18.10.2011 р.