

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова

На правах рукописи

УДК 541.123.7

МЕНШИКОВА Татьяна Константиновна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
СОЕДИНЕНИЙ Cu_3VS_4 и CuV_2S_4

/ Специальность 02.00.01 - неорганическая химия /

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1983

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Калинин В.Т.
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Губская Г.Ф.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Лазарев В.Б.
доктор химических наук Заргарова М.И.

ведущая организация:

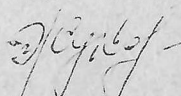
Московский институт тонкой химической технологии
им.М.В.Ломоносова

Защита состоится " 9 " июня 1983 года
на заседании Специализированного Совета К^{002.37.02} по
присуждению ученой степени кандидата химических наук при
Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова
АН СССР по адресу: 117071, г.Москва, Ленинский проспект, 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР

Автореферат разослан " 4 " мая 1983 г.

Ученый секретарь Специализированного Совета
кандидат химических наук



Жуков Э.Г.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Дальнейшее развитие электроники, вычислительной и радиотехники требует создания все большего количества новых материалов с заданным комплексом свойств. Элементарные вещества и их двойные соединения уже не могут удовлетворять запросов приборостроения, поэтому значительно возрос интерес к тройным и даже четверным соединениям и твердым растворам на их основе.

Медьсодержащие халькогенидные шпинели имеют уникальные магнитные и электрические свойства. Так CuV_2S_4 - паули-парамагнетик, обладающий металлической проводимостью, ниже 4,4 К - сверхпроводимостью, а $CuCr_2S_4$ - ферромагнетик с таким же характером проводимости. Замещая ванадий на хром можно наблюдать переход от парамагнетизма к ферромагнетизму.

У Cu_3VS_4 обнаружен электрооптический эффект, позволяющий применять сульфаниит в качестве модулятора видимого света. Особенности структуры Cu_3VS_4 обуславливают наличие, кроме дырочной, ионной проводимости, как у типичных твердых электролитов. Экономически более выгодно использовать твердые электролиты с медью, чем с серебром. Следовательно, тройные фазы системы $Cu-V-S$ являются перспективными веществами для практического применения.

Синтезировать и выращивать монокристаллы тройных соединений трудно, для определения оптимальных условий получения необходимо иметь сведения об их характере образования. Этим и определяется актуальность исследования фазовых равновесий в системе $Cu-V-S$

Цель работы состояла в синтезе и исследовании свойств Cu_3VS_4 и CuV_2S_4 . Для правильного выбора режима синтеза этих соединений необходимо изучить взаимодействие в тройной системе $Cu-V-S$ по разрезам $CuS-V_2S_3$, $CuS-VS$, $Cu_2S-(V_2S_5)$, на которых лежат составы соединений CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 . Была поставлена также задача

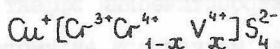
выращивания монокристаллов CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 и изучения их свойств.

Научная новизна. 1. Впервые исследовано взаимодействие в системе $\text{Cu}-\text{V}-\text{S}$ по разрезам $\text{CuS}-\text{V}_2\text{S}_3$, $\text{CuS}-\text{VS}$, $\text{Cu}_2\text{S}-(\text{V}_2\text{S}_5)$ при обычных условиях опытов и определен характер образования соединений CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 .

2. Подобраны оптимальные условия выращивания монокристаллов CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 химическим транспортом с иодом.

3. Изучены температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов по разрезу $\text{CuS}-\text{V}_2\text{S}_3$ системы $\text{Cu}-\text{V}-\text{S}$ и монокристаллов CuV_2S_4 методом Фарадея. На основе этих данных сделан вывод о том, что полученные монокристаллы CuV_2S_4 более чистые по парамагнитным примесям, чем выращенные зарубежными исследователями.

4. С помощью анализа спектров ЯМР твердых растворов $\text{CuCr}_{2(1-x)}\text{V}_2\text{S}_4$ при $x \leq 0,05$ найдено валентное состояние ионов:



Практическая ценность. 1. В диссертационной работе представлены фазовые диаграммы разрезов $\text{CuS}-\text{V}_2\text{S}_3$, $\text{CuS}-\text{VS}$, $\text{Cu}_2\text{S}-(\text{V}_2\text{S}_5)$ системы $\text{Cu}-\text{V}-\text{S}$, позволяющие правильно выбирать режимы синтеза соединений CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 .

2. Для облегчения идентификации образующихся фаз в системе

$\text{Cu}-\text{V}-\text{S}$ рекомендовано при синтезе образцов вводить иод (8 мг/см^3) в исходные смеси, поскольку присутствие иода не изменяет характера фазовых равновесий, а способствует кристаллизации фаз.

3. Определены оптимальные условия выращивания монокристаллов CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 (с величиной ребра до 3 мм) химическим транспортом с иодом.

4. Предложено использовать измерение статической магнитной восприимчивости в качестве метода физико-химического анализа при изучении подобных систем.

Автор защищает:

-результаты исследования взаимодействия в тройной системе

Cu-V-S ;

-экспериментально установленные условия синтеза и выращивания монокристаллов CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 ;

-экспериментальные данные по свойствам сплавов тройной системы

Cu-V-S и твердых растворов $\text{CuCr}_{2(1-x)}\text{V}_{2x}\text{S}_4$.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Всесоюзной конференции по химии, физике и техническому применению халькогенидов /Баку, 1979 г./, на Всесоюзной конференции по тройным полупроводникам /Киев, 1979 г./, на Всесоюзной конференции по термодинамике и технологии ферритов /Ивано-Франковск, 1981 г./, а также на ежегодных конференциях ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР.

Публикация. По теме диссертации опубликовано 4 статьи и тезисы докладов на трех Всесоюзных конференциях.

Объём работы. Диссертационная работа изложена на 167 стр. машинописного текста, состоит из введения, 6 глав и выводов, содержит 67 рисунков, 39 таблиц. Список цитируемой литературы включает 130 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Основное содержание работы

Обоснование выбора темы, актуальность настоящей работы даны во введении.

Первая глава представляет собой обзор литературы по изучению взаимодействия в двойных системах, ограничивающих тройную систему Cu-V-S (рис.1). Наиболее детально исследована система Cu-S .

Фазовые равновесия в системе Cu-V-S не изучали. В литературе описаны соединения CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 , по одной работе посвящено тройным фазам состава CuVS , $\text{Cu}_{0.75}\text{VS}_2$, $\text{Cu}_{0.65}\text{VS}_2$.

В последние годы обнаружено, что наличие кристаллографических каналов в структуре Cu_3VS_4 обуславливает появление ионной

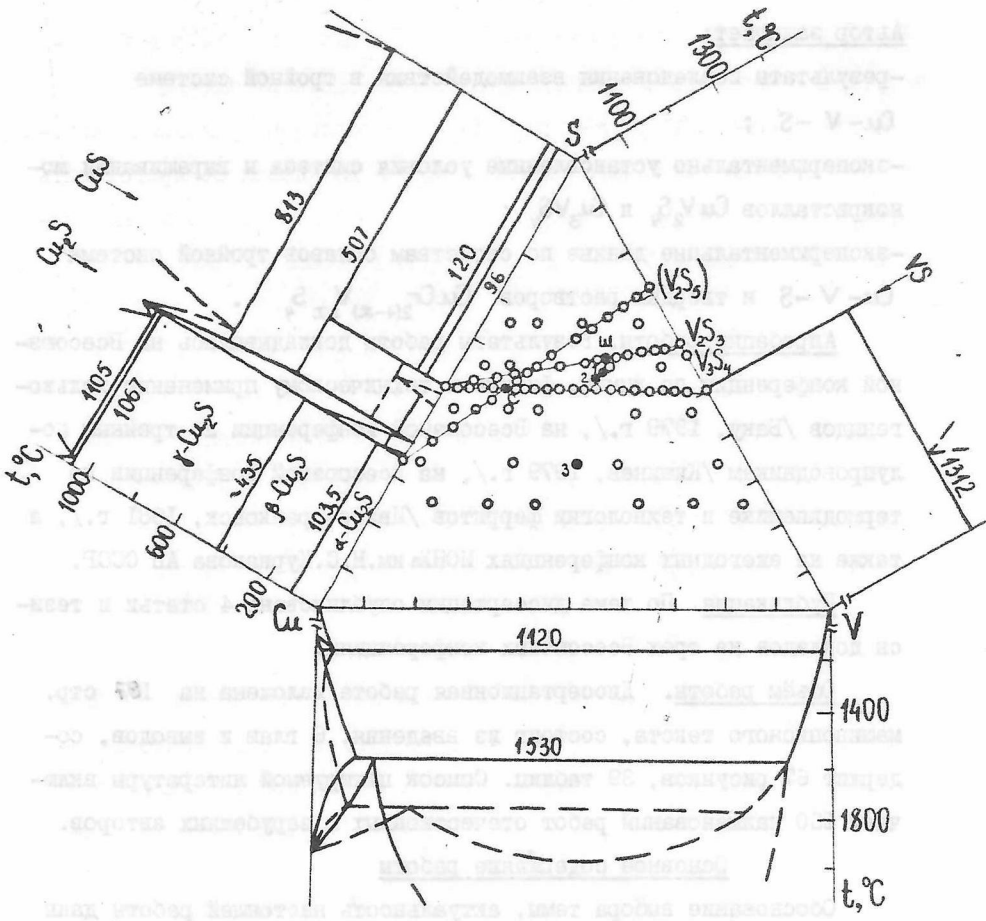


Рис. I. Расположение исследованных разрезов в тройной системе Cu-V-S (с- Cu_3VS_4 , II- Cu_2VS_4 , I- $Cu_{0.65}VS_2$, 2- $Cu_{0.75}VS_2$, 3- $CuVS$)

проводимости, как у типичных твердых электролитов. Это значительно усилило внимание к тройным соединениям системы $Cu-V-S$.

Ранее CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 получали при различных условиях, которые подбирались чисто эмпирически. Не всегда удавалось приготовить образцы состава CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 однофазными. Поэтому возникла задача исследования взаимодействия в системе $Cu-V-S$.

Во второй главе рассмотрены методы получения и исследования образцов.

Образцы системы $Cu-V-S$ готовили несколькими способами: I - из элементов с максимальной температурой нагревания 800 или 1100°C; II - с добавлением элементарного иода к исходным навескам (максимальная температура нагревания 800 или 1100°C); III - из лигатур - ранее синтезированных CuS , VS , V_2S_3 - путем отжига спрессованных смесей.

Взаимодействие в системе $Cu-V-S$ исследовали классическими методами физико-химического анализа (дифференциально-термическим, микроструктурным и измерением микротвердости, рентгенофазовым) по общепринятым методикам. Хотя образцы представляли собой, в основном, спеки, изучение микроструктуры (МММ-6) и измерение микротвердости (ПМТ-3) оказались полезными при идентификации образующихся фаз. Дебаеграммы снимали в FeK_α - излучении, величины $\sin^2\theta$ вычисляли на БЭСМ-4 по программе, составленной Раки-тиным Ю.В.

В некоторых фазах находили содержание серы турбидиметрическим методом.

Метод Нитше (совокупность получения фаз в субсолидусной области диаграммы состояния систем и выращивания их монокристаллов с помощью химических транспортных реакций) помог различать визуально одинакового цвета фазы.

Магнитную восприимчивость измеряли методом Фарадея в ИОНХе АН СССР под руководством Новоторцева В.М.

Совместно с Донецким УТИ определяли валентное состояние ионов в твердых растворах состава $\text{CuCr}_{2(1-x)}\text{V}_{2x}\text{S}_4$, исходя из спектров ЯМР.

В третьей главе приведены полученные результаты изучения взаимодействия в тройной системе Cu-V-S по разрезам сульфид меди-сульфид ванадия (рис.1).

В случае синтеза образцов из лигатур предварительно готовили сульфид меди (CuS) и сульфиды ванадия VS и V_2S_3 . Соединение V_2S_5 не образуется при выбранных условиях опытов, поэтому состав его заключен в скобки.

На рис.2 обобщены экспериментальные данные по разрезу $\text{CuS-V}_2\text{S}_3$. Необходимо отметить, что термические эффекты на термограммах образцов, полученных при различных режимах синтеза, вполне удовлетворительно согласуются между собой.

Диаграмма состояния политермического разреза $\text{CuS-V}_2\text{S}_3$ построена до сплава, отвечающего составу CuV_2S_4 . Говорить о характере взаимодействия вблизи сульфида ванадия трудно, поскольку на термограммах образцов, богатых V_2S_3 , не удалось зафиксировать высокотемпературные термические эффекты. Можно только указать, выделением каких фаз заканчивается кристаллизация этих сплавов. Левая ветвь ликвидуса отвечает выделению Cu_2S , правая - первичной кристаллизации Cu_3VS_4 и CuV_2S_4 . Совместная кристаллизация Cu_2S и Cu_3VS_4 происходит при $\sim 770^\circ\text{C}$, перитектическое образование CuS - при 505°C , Cu_3VS_4 - при 880°C .

Соединение CuV_2S_4 образуется по перитектической реакции при $(990 \pm 10)^\circ\text{C}$. Состав соединения подтверждается треугольниками Тамана (рис.3).

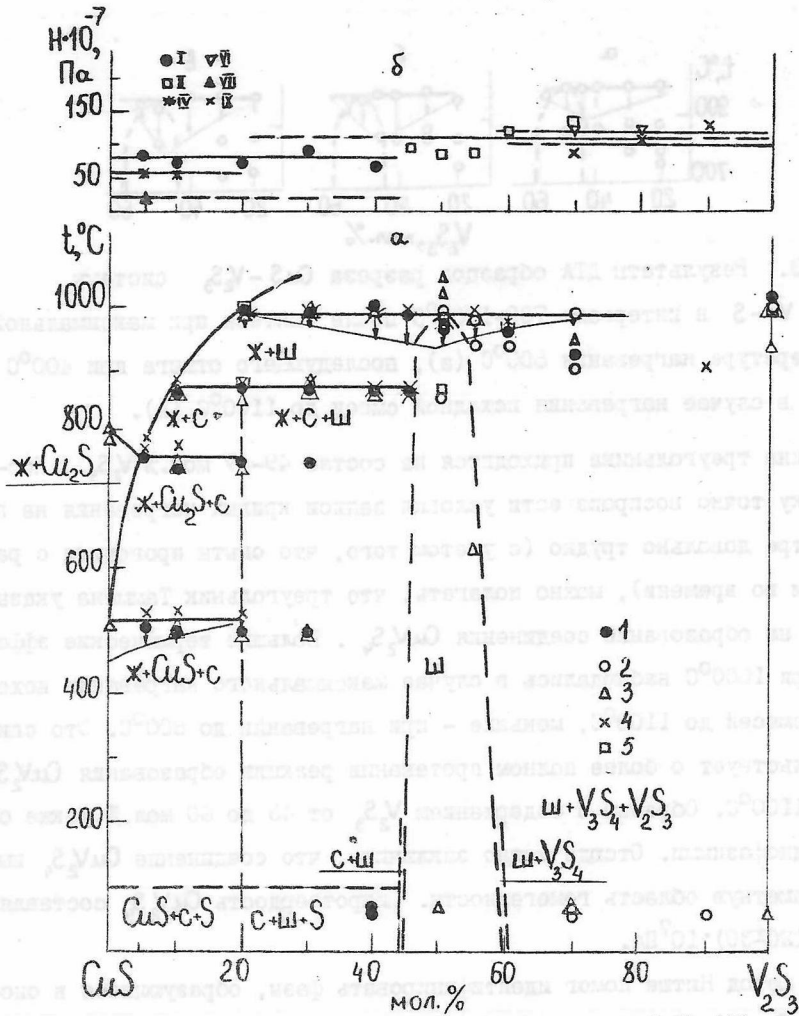


Рис.2. Ориентировочная фазовая диаграмма разреза $CuS-V_2S_3$ системы $Cu-V-S$ (а); Cu_3VS_4-c, CuV_2S_4 -ш. Данные дифференциально-термического анализа (а) по кривым нагрева и измерения микротвердости образцов (б) в случае синтеза из элементов (1-4) и лигатур (5) при максимальном нагревании до $1100^\circ C$ (1,2) и $800^\circ C$ (3-5); отжиг спеков при $700^\circ C$ в течение 23 сут (2); отжиг спеков с концентрацией V_2S_3 до 50 мол.% при $400^\circ C$ и более 50 мол.% при $700^\circ C$ 40 сут (3); отжиг таблеток при $800^\circ C$ 30 сут (4); отжиг таблеток при $800^\circ C$ 55 сут (5). микротвердость Cu_3VS_4 -I, CuV_2S_4 -II, CuS -IV, V_3S_4 -VI, S -VII, V_2S_3 -IА. микротвердость S -VII определена по режиму (4), V_3S_4 -VI по режиму (1)

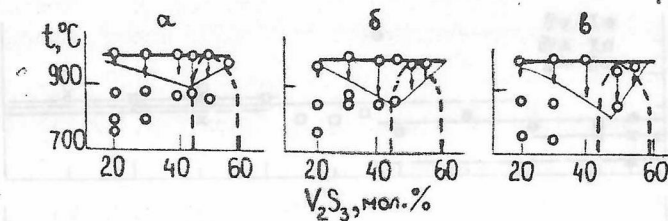


Рис.3. Результаты ДТА образцов разреза $\text{CuS}-\text{V}_2\text{S}_3$ системы $\text{Cu}-\text{V}-\text{S}$ в интервале $700-1000^\circ\text{C}$ после синтеза при максимальной температуре нагрева 800°C (а), последующего отжига при 400°C (б), в случае нагрева исходной смеси до 1100°C (в).

Вершина треугольника приходится на состав 49-47 мол.% V_2S_3 . Поскольку точно воспроизвести условия залски кривых нагрева на пирометре довольно трудно (с учетом того, что опыты проводили с разрывом во времени), можно полагать, что треугольник Таммана указывает на образование соединения CuV_2S_4 . Большие термические эффекты при 1000°C наблюдались в случае максимального нагрева исходных смесей до 1100°C , меньшие - при нагревании до 800°C . Это свидетельствует о более полном протекании реакции образования CuV_2S_4 при 1100°C . Образцы с содержанием V_2S_3 от 45 до 60 мол.% также были однофазными. Отсюда можно заключить, что соединение CuV_2S_4 имеет заметную область гомогенности. Микротвердость CuV_2S_4 составляет $(120 \pm 30) \cdot 10^7 \text{ Па}$.

Метод Нитше помог идентифицировать фазы, образующиеся в системе $\text{Cu}-\text{V}-\text{S}$ по разрезу $\text{CuS}-\text{V}_2\text{S}_3$, особенно в образцах, богатых сульфидными ванадия. Можно однозначно утверждать, что в образцах с большим содержанием V_2S_3 имеются сульфиды ванадия V_2S_3 и V_3S_4 и соединение CuV_2S_4 . Сульфид V_2S_3 переносится в более холодную часть ампулы, а V_3S_4 кристаллизуется в лодочке.

Режимы получения образцов по разрезам $\text{CuS}-\text{VS}$ и $\text{CuS}-\text{V}_2\text{S}_3$ практически одинаковые, если не считать, что с добавлением мода

(8 мг/см³) синтез проводили не только при максимальном нагревании до 800°C, но и при нагревании до 1100°C. Более равновесными образцы были при нагревании исходной смеси до 1100°C. В присутствии иода вырастали кристаллы образующихся фаз, которые отбирали для рентгенофазового анализа.

Ориентировочная фазовая диаграмма разреза $CuS - VS$ системы $Cu - V - S$ показана на рис.4. Взаимодействие по этому разрезу и $CuS - V_2S_5$ до 25 мол.% сульфидов ванадия подобно. Делать вывод о характере фазовых равновесий в образцах, богатых VS , нельзя, так как нет достаточного количества сведений. Можно отметить, что выделением трех фаз заканчивается кристаллизация этих образцов и отнести термические эффекты при 1080°C к плавлению меди.

Сульванит образуется по перитектической реакции при $(880 \pm 10)^\circ C$. Состав соединения Cu_3VS_4 подтверждается треугольниками Таммана (рис.5, I).

Однофазным удалось получить образец, содержащий 25 мол.% VS , лишь при синтезе из лиматур. Трудность получения этого соединения путем непосредственного сплавления элементов объясняется его характером образования по перитектической реакции из CuV_2S_4 , разлагающегося при температуре всего на 100 град выше температуры образования Cu_3VS_4 .

Сульванит обладает микротвердостью $(70 \pm 10) \cdot 10^7$ Па.

Исследование разреза $Cu_2S - (V_2S_5)$ (рис.6) представляло интерес для подтверждения характера образования соединения Cu_3VS_4 , состав которого находится на этом разрезе.

Из-за высокой упругости паров над образцами, богатыми сульфидами ванадия, исходные смеси элементов можно было нагревать только до 800°C в двойных кварцевых ампулах, при этом большая часть образцов была неравновесной: в некоторых имелось даже

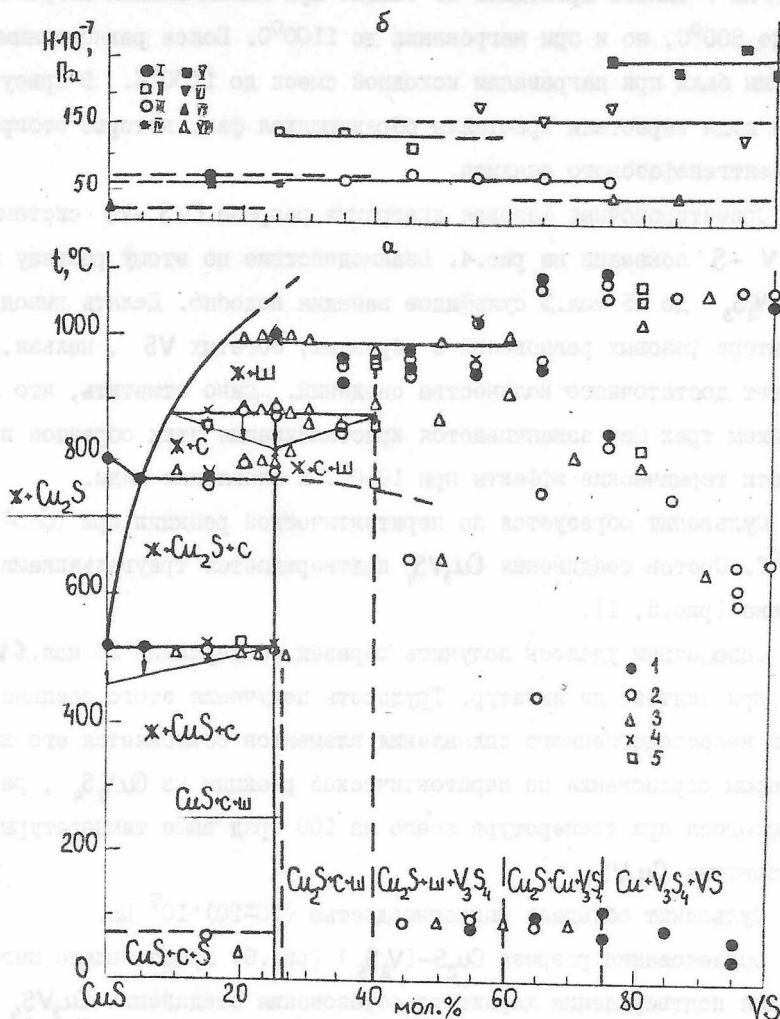


Рис. 4. Ориентировочная фазовая диаграмма разреза $\text{Cu}-\text{V}-\text{S}$ системы $\text{Cu}-\text{V}-\text{S}$ (а); $\text{Cu}_2\text{VS}_4-\text{c}$, $\text{Cu}_2\text{VS}_4-\text{ш}$. Данные дифференциально-термического (а) по кривым нагревания и измерением микротвердости образцов (б) в случае синтеза из элементов (1-4) и лигатур (5) при максимальном нагревании до 1100°C (1, 2) и 800°C (3-5); отжиг образцов с концентрацией VS до 25 мол.% при 400°C и с большим содержанием VS при 780°C в течение 33 сут (2); отжиг слюнок при 800°C II сут (3); отжиг таблеток при 800°C 55 сут (5). микротвердость Cu_2VS_4 -I, Cu_2VS_4 -II, Cu_2S -III, Cu_2S -IV, VS-V, Cu-VIII по режиму 2, V_3S_4 -VI при синтезе в присутствии воды, S-VII

по 4 фазы, на термограммах прослеживался эффект перитектического образования CuS . Отжиг таблеток, спрессованных из измельченных спеков, при $800^{\circ}C$ позволил получить более равновесные образцы.

Термические эффекты при $880^{\circ}C$ наблюдаются у образцов с содержанием (V_2S_5) от 20 до 60 мол.%, вершина треугольника Таммана

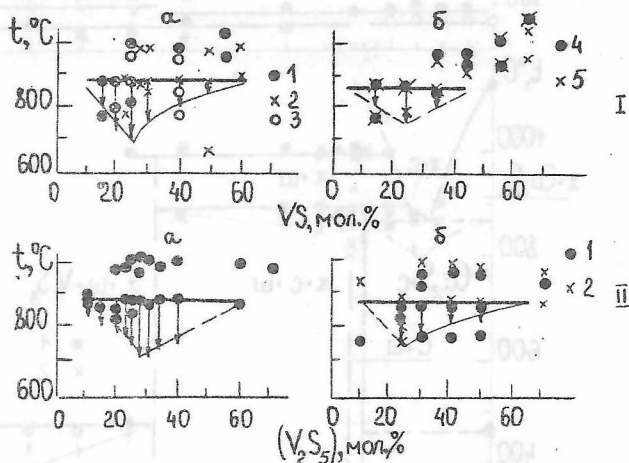


Рис.5. I. Результаты ДТА образцов разреза $CuS-V_5$ системы $Cu-V-S$ в интервале $600-1000^{\circ}C$ (максимальная температура нагрева $800^{\circ}C$ (а), $1100^{\circ}C$ (б); I - отжиг в таблетках при $800^{\circ}C$ 14 сут, 2 - отжиг спеков при $800^{\circ}C$ 10 сут, 3 - отжиг лигатур 55 сут при $800^{\circ}C$, 4 - без отжига, 5 - отжиг спеков при $450^{\circ}C$ - 30 сут (15 мол.% V_5) и $700^{\circ}C$ - 46 сут (более 25 мол.% V_5)). II. Результаты ДТА образцов разреза $Cu_2S-(V_2S_5)$ системы $Cu-V-S$ в интервале $600-1000^{\circ}C$ (а - максимальная температура нагрева $800^{\circ}C$, отжиг таблеток при $800^{\circ}C$, б - максимальная температура нагрева $800^{\circ}C$, отжиг спеков при $400^{\circ}C$: I - нагревание, 2 - охлаждение)

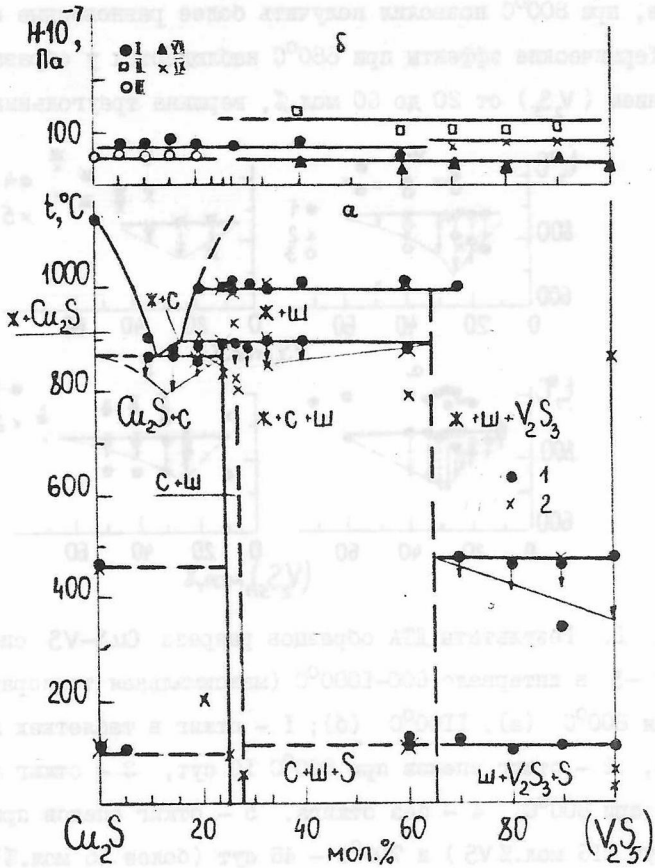


Рис.6 Данные дифференциально-термического анализа по разрезу $\text{Cu}_2\text{S}-(\text{V}_2\text{S}_5)$ (а) в случае отжига таблеток при 800°C (1), отжига спеков при 750°C (2). Микротвердость образцов (б) после термообработки по режиму (1)

приходится на сплав, содержащий 25-27 мол. % (V_2S_5) (рис. 5, II).

Следовательно, характер образования сульванита определен при изучении двух разрезов: $CuS-VS$ и $Cu_2S-(V_2S_5)$. Установлено, что Cu_3VS_4 разлагается по перитектической реакции при $(880 \pm 10)^\circ C$.

Изотермический разрез системы $Cu-V-S$ при $800^\circ C$ помог определить области сосуществования фаз при концентрации серы менее 50 ат.%. Взаимодействие сульфида меди (CuS) с ванадием происходит с выделением меди и сульфида ванадия (VS).

На основании полученных результатов построена схема сосуществования фаз в системе $Cu-V-S$ в случае конечной кристаллизации образцов (рис. 7). Фазовые равновесия исследованы при обычных условиях опытов (нагревание исходных смесей не выше $1100^\circ C$ в запаянных кварцевых ампулах, неконтролируемое давление пара). Взаимодействие в системе очень сложное. Образцы, в основном, были трехфазными. При непосредственном сплавлении исходных элементов по перитектическим реакциям образуются два соединения: Cu_3VS_4 и CuV_2S_4 . Соединение состава $CuVS$ не обнаружено даже при длительном отжиге (5 мес) смесей $Cu \cdot V \cdot S$ или $CuS+V$, отвечающих стехиометрии $CuVS$. Образцы составов $Cu_{0,75}VS_2$ и $Cu_{0,65}VS_2$ тоже оказались трехфазными. Сплав состава $Cu_{0,75}VS_2$ получен однофазным закалкой с $\sim 900^\circ C$. Можно предположить, что область твердых растворов на основе V_3S_4 , включающая и состав $Cu_{0,65}VS_2$, существует при $> 900^\circ C$.

IV глава посвящена выращиванию монокристаллов CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 с помощью химических транспортных реакций.

К началу нашей работы отсутствовали сведения о кристаллах CuV_2S_4 , а монокристаллы Cu_3VS_4 были получены чрезвычайно маленькими. Поэтому одной из задач настоящей работы явилось нахождение оптимальных режимов выращивания монокристаллов CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 (табл. I). Эти кристаллы получали как из порошков ранее синтезиро-

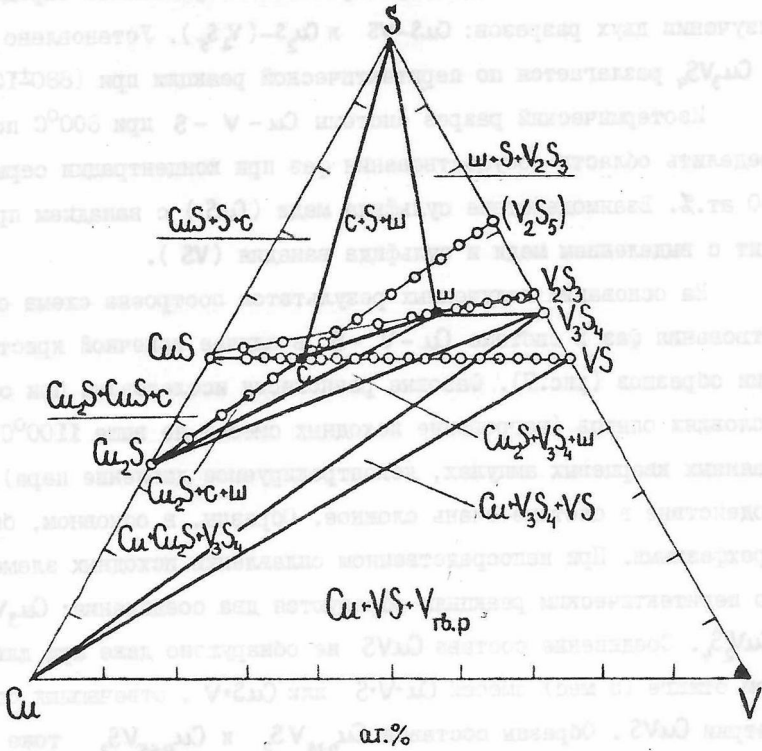


Рис.7. Схема сосуществования фаз в системе Cu-V-S в случае конечной кристаллизации (с- Cu_3VS_4 ; ш- CuV_2S_4)

Таблица I

Условия получения методом химических транспортных реакций и свойства монокристаллов $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{S}_4$ и Cu_3VS_4 (концентрация иода 3 мг/см³)

Соединения	Исходные вещества	Режим получения				Свойства монокристаллов					
		Отжиг		V_t , град/ч	Транспорт		Термические эффекты	Фазы по Г.А.	$\mu_{\text{эфф}} \cdot 10^{-7}$, Дж/Гл	$\mu_{\text{эфф}} \cdot 10^{-24}$, Гл	
		t , °C	τ , сут		t , °C	τ , сут					
$\text{Cu}_2\text{V}_2\text{S}_4$	элементы	300	6	100	600-700	8	975-987	981-949	Ш	120 ^ж	12, I
		350	7	150	650-700	9	978-993	988-937	Ш	140 ^{жж}	12, I
		350	6	150	850-700	11	-	-	Ш	120	12, I ^{жж} 6,3
Cu_3VS_4	Cu_3VS_4	360	3	10	650-720	10	-	-	С	60	Д
		350	3	5	850-720	3	814,864,983	841,882,917	Ш	60	Д
		350	4	5	850-720	16	817,865,977	830,857	Ш	70	Д

Примечание: V_t - скорость охлаждения температуры в холодной зоне; Ш - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{S}_4$; С - Cu_3VS_4 Р - разный эффект; ж - измерена микротвердость спека; жж - Н и $\mu_{\text{эфф}}$ монокристалла

ванных соединений, так и из элементов. В качестве газа-носителя использовали вод. Исходя из характера образования соединений

CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 , можно было ожидать, что вырастить монокристаллы Cu_3VS_4 значительно труднее, чем CuV_2S_4 . И действительно, путем отжига смесей элементов ниже температуры солидуса и дальнейшего транспорта не удалось получить значительного возгона монокристаллов Cu_3VS_4 . Монокристаллы сульванита с ребром куба ~ 3 мм образовывались, когда в качестве исходного вещества использовали порошок синтезированного соединения. Медленное снижение температуры в холодной зоне способствовало росту крупных кристаллов.

Полученные монокристаллы CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 (с величиной ребра до 3 мм) исследовали рентгенофазовым, дифференциально-термическим анализами, измеряли их микротвердость, а у CuV_2S_4 и магнитную восприимчивость (табл. I).

На кривых нагревания кристаллов CuV_2S_4 наблюдали один довольно размытый эффект, на кривых охлаждения - два близко лежащих эффекта, свидетельствующих о наличии твердых растворов на основе CuV_2S_4 . Температура разложения монокристаллов составляет $(992 \pm 5)^\circ C$, как и для CuV_2S_4 , синтезированного непосредственно из элементов. Монокристаллы и однофазные образцы разреза $CuS - V_2S_3$ имели практически одинаковые дебаеграммы. Значение микротвердости CuV_2S_4 равно $(120 \pm 30) \cdot 10^7$ Па.

Данные дифференциально-термического анализа говорят о том, что разложение сульванита, по-видимому, отвечает термический эффект при $\sim 870^\circ C$. Рентгенограммы кристаллов соответствует рентгенограммам однофазных образцов, синтезированных из CuS и VS . Микротвердость, измеренная на гранях монокристаллов, составляет величину $(70 \pm 10) \cdot 10^7$ Па.

Магнитные свойства образцов системы Cu-V-S описаны в главе V.

Сульфид меди Cu_2S - диамагнетик, CuS - ферромагнетик, тройное соединение Cu_3VS_4 - диамагнитное вещество. В диссертационной работе измеряли статическую магнитную восприимчивость ванадия и образцов системы Cu-V-S по разрезу $\text{CuS-V}_2\text{S}_3$. Из величины магнитной восприимчивости вычисляли эффективные магнитные моменты ($\mu_{\text{эфф}}$) тройного соединения CuV_2S_4 составляет $12,1 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл). На рис.8 данные по магнитной восприимчивости CuV_2S_4 , синтезированного различными методами, сопоставлены с результатами зарубежных исследований, выполненных параллельно настоящей работе.

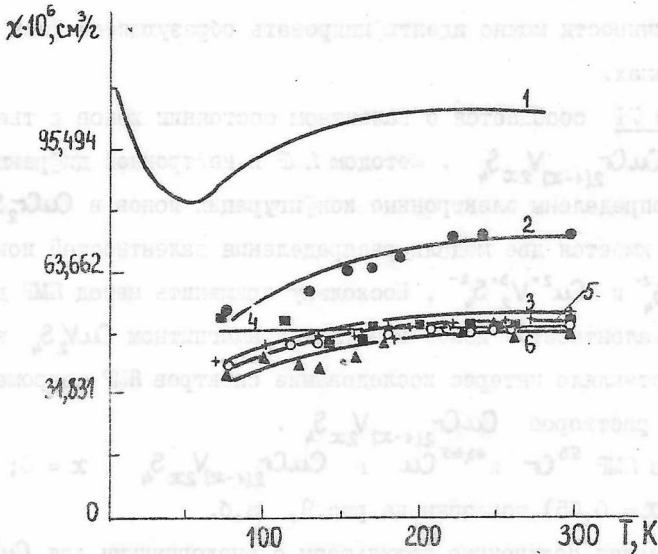


Рис.8 Температурные зависимости магнитной восприимчивости соединения CuV_2S_4 (1 - по данным французских исследователей; 2 - синтез из элементов при 800°C , отжиг в таблетках при 800°C ; 3 - монокристаллы из лодочки; 4-6 - из возгона; 3-6 - в случае отжига при 350°C , транспорта при $850-700^\circ\text{C}$ (3,4) и $850-750^\circ\text{C}$ (5,6)

Кривая I подобна кривым 2-6. Разные величины магнитной восприимчивости, по-видимому, обусловлены парамагнитными примесями. Наиболее чистым следует считать монокристалл 4, магнитная восприимчивость которого слабо зависит от температуры, т.е. CuV_2S_4 является паули-парамагнетиком.

У образцов по разрезу $\text{CuS}-\text{V}_2\text{S}_3$, за исключением однофазных, $\chi_{\text{эфф}}$ значительно отличается от $12,1 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл. Этот факт свидетельствует о том, что измерения магнитной восприимчивости проводили на неоднородных образцах, для которых велика ошибка при определении брутто-формулы, а значит, и гипотетического соединения. Таким образом, с помощью анализа величины статической магнитной восприимчивости можно идентифицировать образующиеся фазы в подобных системах.

В главе VI сообщается о валентном состоянии ионов в твердых растворах $\text{CuCr}_{2(1-x)}\text{V}_{2x}\text{S}_4$. Методом ЯМР и нейтронной дифракции однозначно определены электронные конфигурации ионов в CuCr_2S_4 . Для CuV_2S_4 имеется две модели распределения валентностей ионов: $\text{Cu}^+\text{V}^{3+}\text{V}^{4+}\text{S}_4^{2-}$ и $\text{Cu}^{2+}\text{V}_2^3+\text{S}_4^{2-}$. Поскольку применить метод ЯМР для нахождения валентностей ионов в паули-парамагнитном CuV_2S_4 невозможно, представляло интерес исследование спектров ЯМР ферромагнитных твердых растворов $\text{CuCr}_{2(1-x)}\text{V}_{2x}\text{S}_4$.

Спектры ЯМР ^{53}Cr и $^{63,65}\text{Cu}$ в $\text{CuCr}_{2(1-x)}\text{V}_{2x}\text{S}_4$ ($x = 0$; $x = 0,025$; $x = 0,05$) показаны на рис.9, а, б.

Сопоставляя полученные результаты с аналогичными для CuCr_2S_4 и полагая, что локальные поля на ядрах диамагнитных Cu^+ обусловлены поляризацией электронного остова обменным полем $3d^1$ -электронов ионов хрома, можно сделать вывод о том, что при $x \leq 0,05$ ионы ванадия находятся в твердом растворе в четырехвалентном состоянии.

Для определения типа магнитного упорядочения ионов ванадия

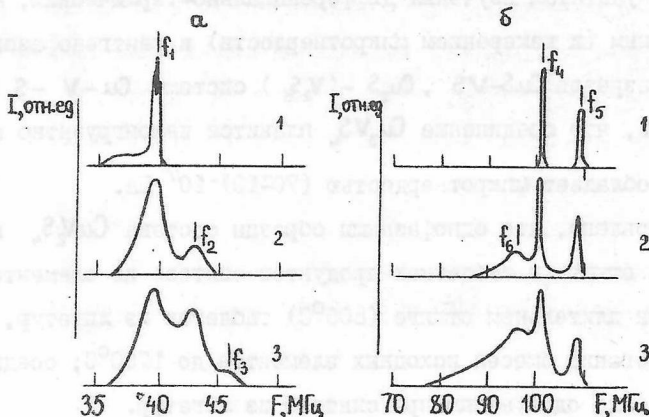
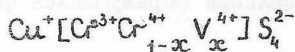


Рис.9 Спектры ЯМР ^{53}Cr (а) и $^{63,65}\text{Cu}$ (б) при $x = 0$ (1), 0,025 (2) и 0,05 (3)

проведены расчеты магнитных моментов насыщения в предположении ферро- и антиферромагнитного упорядочения. Оказалось, что соответствие экспериментальных данных наблюдается только при ферромагнитном упорядочении ионов ванадия относительно ионов хрома.

Таким образом, в $\text{CuCr}_{2(1-x)}\text{V}_{2x}\text{S}_4$ при $x \leq 0,05$ схему валентного состояния ионов можно представить следующим образом:



ВЫВОДЫ

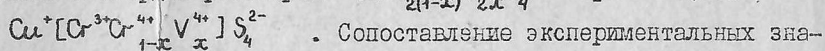
I. Классическими методами физико-химического анализа исследовано взаимодействие в тройной системе Cu-V-S (при неконтролируемом давлении пара и нагревании не выше 1100°C) по разрезу $\text{CuS-V}_2\text{S}_3$, на котором лежит состав соединения CuV_2S_4 .

Соединение CuV_2S_4 образуется по перитектической реакции при $(990 \pm 10)^\circ\text{C}$, имеет область гомогенности; величина его микротвердости составляет $(120 \pm 30) \cdot 10^7$ Па.

2. По результатам изучения дифференциально-термическим, микроструктурным (и измерением микротвердости) и рентгенофазовым анализами разрезов CuS-VS , $\text{Cu}_2\text{S}-(\text{V}_2\text{S}_5)$ системы Cu-V-S можно заключить, что соединение Cu_3VS_4 плавится incongruently при $(880 \pm 10)^\circ\text{C}$, обладает микротвердостью $(70 \pm 10) \cdot 10^7$ Па.
3. Установлено, что однофазными образцы состава CuV_2S_4 получают после отжига в таблетках продуктов синтеза из элементов при 800°C при длительном отжиге (800°C) таблеток из лигатур, а также при нагревании смесей исходных элементов до 1100°C ; соединение Cu_3VS_4 было однофазным при синтезе из лигатур.
4. На основании данных изотермического разреза системы Cu-V-S при 800°C найдены области совместного выделения фаз с содержанием серы менее 50 ат.%.
5. Предложена схема сосуществования фаз в системе Cu-V-S в случае конечной кристаллизации образцов, свидетельствующая об очень сложном характере взаимодействия.
6. Показано, что иод (6 мг/см^3) не влияет на характер взаимодействия в системе Cu-V-S .
7. Подобран режим разделения образовавшихся фаз по разрезу $\text{CuS-V}_2\text{S}_5$ методом Хитше.
8. Определены оптимальные режимы выращивания монокристаллов соединений CuV_2S_4 и Cu_3VS_4 с помощью химических транспортных реакций с иодом. Полученные монокристаллы CuV_2S_4 (в виде октаэдров с ребром 3 мм) более чистые по парамагнитным примесям по сравнению с кристаллами, выращенными другими исследователями; Cu_3VS_4 кристаллизуется в виде кубов с ребром 3 мм.
9. Найден эффективный магнитный момент из измерений статической магнитной восприимчивости образцов по разрезу $\text{CuS-V}_2\text{S}_5$ и монокристаллов соединения CuV_2S_4 ($12,1 \cdot 10^{-24}$ Дл/Гл) методом Фарадея.

С помощью анализа величин статической магнитной восприимчивости можно идентифицировать фазы подобных систем.

10. По спектрам ЯМР определены валентные конфигурации ионов металлов в твердых растворах $\text{CuCr}_{2(1-x)}\text{V}_2\text{xS}_4$ при $x \leq 0,05$:



. Сопоставление экспериментальных значений магнитных моментов насыщения с расчетными указывают на ферромагнитное упорядочение ионов ванадия по отношению к ионам хрома.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Менщикова Т.К., Эллерт О.Г., Стоянцова З.П., Губская Г.Ф., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. Синтез и свойства CuV_2S_4 . - Изв.АН СССР. Неорган.материалы, 1980, т.16, № 2, с.338.
2. Менщикова Т.К., Губская Г.Ф., Стоянцова З.П., Калинин В.Т. Характер образования Cu_3VS_4 . - Изв.АН СССР. Неорган.материалы, 1982, т.18, № 4, с.632.
3. Прокопенко В.К., Прохоренко Ю.И., Шемяков А.А., Менщикова Т.К., Губская Г.Ф., Калинин В.Т. Валентные состояния ионов в твердых растворах $\text{CuCr}_{2(1-x)}\text{V}_2\text{xS}_4$. - Изв.АН СССР. Неорган.материалы, 1982, т.18, № 4, с.630.
4. Менщикова Т.К., Губская Г.Ф., Стоянцова З.П., Калинин В.Т. Взаимодействие в системе $\text{Cu}-\text{V}-\text{S}$. - Изв.АН СССР. Неорган.материалы, 1982, т.18, № 12, с.1954.
5. Менщикова Т.К., Эллерт О.Г., Стоянцова З.П., Губская Г.Ф., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. Синтез и свойства соединений CuMe_2S_4 (Me-V, Nb, Ta). - Тез.докл.У Всесоюзной конф. по химии, физике и техническому применению халькогенидов. Баку: ЭИИ, 1979, с.35.
6. Менщикова Т.К., Эллерт О.Г., Стоянцова З.П., Губская Г.Ф.,

Новоторцев В.М. Синтез и свойства CuV_2S_4 . -Тез.докл. Всесоюзной конф. по тройным полупроводникам и их применению. Казань: Штинца, 1979, с.79.

7. Шемляков А.А., Прокопенко В.К., Прохоренко Ю.И., Калинин В.Т., Губская Г.Ф., Менщикова Т.К. Исследование распределения 3d -электронов в $\text{CuCr}_{2-x}\text{V}_x\text{S}_4$ методом ЯМР. -Тез.докл. V Всесоюзной конф. по термодинамике и технологии ферритов. Ивано-Франковск, 1961, с.63.