

УДК 544.016.2:(546.561+546.221+546.185+546.151)

<sup>1</sup>Погодін А.І., м.н.с.; <sup>2</sup>Кохан О.П., к.х.н., доц.; <sup>2</sup>Барчій І.Є., д.х.н., проф.;  
<sup>3</sup>Соломон А.М., к.ф.-м.н., с.н.с.; <sup>1</sup>Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.

## ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У ВТОРИННІЙ ТЕРНАРНІЙ СИСТЕМІ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{Cu}_3\text{PS}_4$

<sup>1</sup>НДІ Фізики і хімії твердого тіла

<sup>2</sup>Кафедра неорганічної хімії

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», хімічний факультет,

вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000, e-mail: frics@mail.ru

Інститут електронної фізики НАН України,

вул. Університетська 21, м. Ужгород, 88017

Вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії в багатокомпонентних системах з метою виявлення формування нових проміжних сполук, твердих розчинів, встановлення координат нонваріантних процесів є одним із пріоритетних напрямів сучасного неорганічного матеріалознавства.

Для одержання детальної інформації щодо взаємодії у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuI}-\text{P}_2\text{S}_5$  необхідно дослідити фазові рівноваги у вторинній системі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{Cu}_3\text{PS}_4$ , яка утворюється трьома перерізами  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{PS}_6$  [1],  $\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{Cu}_3\text{PS}_4$  [2] та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_3\text{PS}_4$ .

Синтез потрійних сплавів системи, а також подвійних сплавів перерізу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_3\text{PS}_4$  проводили методом твердофазного спікання з попередньо синтезованих  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ ,  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  та  $\text{Cu}_7\text{PS}_6$  у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах протягом 168 годин при температурі 923 К. Для приведення сплавів в рівноважний стан їх піддавали гомогенізації при 673 К протягом 360 годин. Дослідження одержаних зразків проводили методами ДТА (Pt/Pt-Rh термопара) та РФА (ДРОН 4-07,  $\text{K}_\alpha$  - Cu).

Діаграма стану системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_3\text{PS}_4$  (рис.1.) є частково квазібінарною, тобто веде себе як подвійна у всьому концентраційному інтервалі нижче температури 1220 К (підсолідусна частина). В системі утворюються граничні тверді розчини  $\alpha$  та  $\alpha'$  на основі низькотемпературної (нТМ) та високотемпературної (вТМ) модифікацій  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , а також  $\gamma$  та  $\gamma'$  на основі нТМ та вТМ сполуки  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ . Ліквідус системи утворюють

криві первинної кристалізації  $\alpha'$ - та  $\beta'$  (на основі вТМ сполуки  $\text{Cu}_7\text{PS}_6$ ) твердих розчинів, які перетинаються в перевальній точці f1 з координатами 48 моль.%  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ , 1245 К.

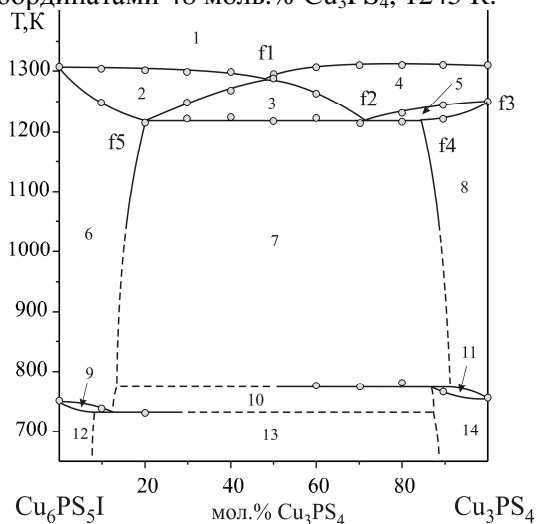


Рис. 1. Діаграма стану політермічного перерізу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_3\text{PS}_4$ .

- |   |  |
|---|--|
| 1 - L   | 8 - $\gamma'\text{Cu}_3\text{PS}_4$  |
| 2 - $\alpha'\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}+\text{L}$                              | 9 - $\alpha'\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}+\alpha\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ |
| 3 - $\alpha'\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}+\text{L}+\beta'\text{Cu}_7\text{PS}_6$ | 10 - $\alpha'\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}+\gamma\text{Cu}_3\text{PS}_4$        |
| 4 - $\text{L}+\beta'\text{Cu}_7\text{PS}_6$                                       | 11 - $\gamma'\text{Cu}_3\text{PS}_4+\gamma\text{Cu}_3\text{PS}_4$                |
| 5 - $\gamma'\text{Cu}_3\text{PS}_4+\beta'\text{Cu}_7\text{PS}_6$                  | 12 - $\alpha\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$                                      |
| 6 - $\alpha'\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$                                       | 13 - $\alpha\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}+\gamma\text{Cu}_3\text{PS}_4$         |
| 7 - $\alpha'\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}+\gamma'\text{Cu}_3\text{PS}_4$         | 14 - $\gamma\text{Cu}_3\text{PS}_4$  |

Точка f3 на діаграмі стану є особливою і характеризується тим, що у квазіподвійній системі  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  у ній відбувається нонваріантний перитектичний процес  $\text{L}+\beta'\leftrightarrow\gamma'$  з повним вичерпанням як розплаву L, так і кристалів  $\alpha'$ - твердих розчинів (стехіометричні кількості). Всередині

вторинної системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{Cu}_3\text{PS}_4$  даний процес відбувається в інтервалі температур і є моноваріантним. В інтервалі концентрацій 0–18 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  спостерігається зменшення температури перитектичного перетворення  $\text{L}+\beta'\leftrightarrow\gamma'$  вздовж лінії  $f_3-f_2$  від 1250 до 1217 К. Далі даний перитектичний процес до 80 мол.%  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  відбувається за сталої температури 1217 К вздовж лінії  $f_4-f_5$ , яка відповідає перитектичній площині в квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuI}-\text{P}_2\text{S}_5$ . Підсолідусна частина характеризується проходженням евтектоїдного та перитектоїдного неваріантних процесів на основі поліморфних перетворень  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I} - \alpha'\leftrightarrow\alpha+\gamma$  при 739 К та  $\text{Cu}_3\text{PS}_4 \gamma'+\alpha'\leftrightarrow\gamma$  при 776 К відповідно. Область гомогенності на основі вихідних тернарних сполук  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  та  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  при температурі гомогенізуючого відпалу (673 К) не перевищують 10 мол.%.

За результатами ДТА з використанням методу математичного моделювання [3, 4] побудовано проекцію поверхні ліквідусу на концентраційний трикутник (рис. 2.) та просторову діаграму вторинної системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{Cu}_3\text{PS}_4$  (рис. 3.).

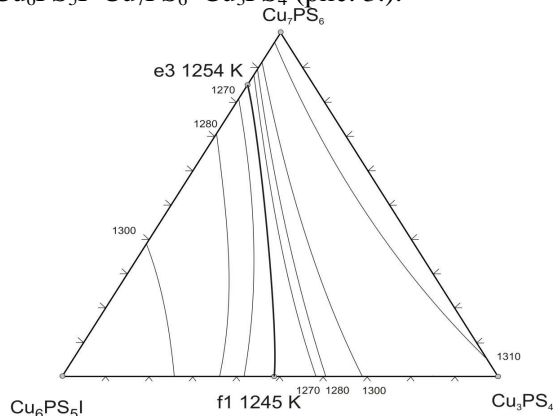


Рис. 2. Проекція поверхні ліквідусу вторинної тернарної системи  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{Cu}_3\text{PS}_4$ .

Ліквідус вторинної системи складається з двох поверхонь первинної кристалізації  $\beta'$ -фази на основі втм сполуки  $\text{Cu}_7\text{PS}_6$  і  $\alpha'$ -фази на основі втм сполуки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , які поділені між собою лінією моноваріантної рівноваги  $f_1-e_3$  (рівноважний процес  $\text{L}\leftrightarrow\beta'+\alpha'$ ), який проходить в інтервалі температур 1254 – 1245 К.

Об'єм первинних виділень (рис.3.)  $\alpha'$ -фази ( $\text{L}+\alpha'$ ) зверху обмежений відповідною

поверхнею ліквідусу, знизу – поверхнею  $f_1-e_3-a_1-a_6-f_1$ , яка утворюється переміщенням малої сторони конодного трикутника. Об'єм первинних виділень  $\beta'$ -фази ( $\text{L}+\beta'$ ) зверху також обмежений поверхнею ліквідусу, знизу – поверхнями  $b_6-b_{11}-f_2-C''-b_6$ ,  $b_1-e_3-f_1-f_2-b_{11}-b_1$ . Трифазні об'єми вторинних виділень обмежуються поверхнями, які утворюються переміщенням сторін конодних трикутників ( $\text{L}+\beta'+\alpha' - f_1-e_3-a_1-a_6-f_1$ ,  $e_3-f_1-f_2-b_{11}-b_1-e_3$ ;  $\text{L}+\beta'+\gamma' - C''-b_6-b_{11}-f_2-C''$ ,  $C''-b_{11}-f_2-C''$ ,  $c_5-b_{11}-f_2-c_5$ ) і поділені між собою двофазним об'ємом первинних виділень  $\beta'$ -кристалів. Нижні сторони даних конодних трикутників утворюють поверхню площини перитектичного перетворення  $a_6-b_{11}-c_5-a_6$  при 1217 К.

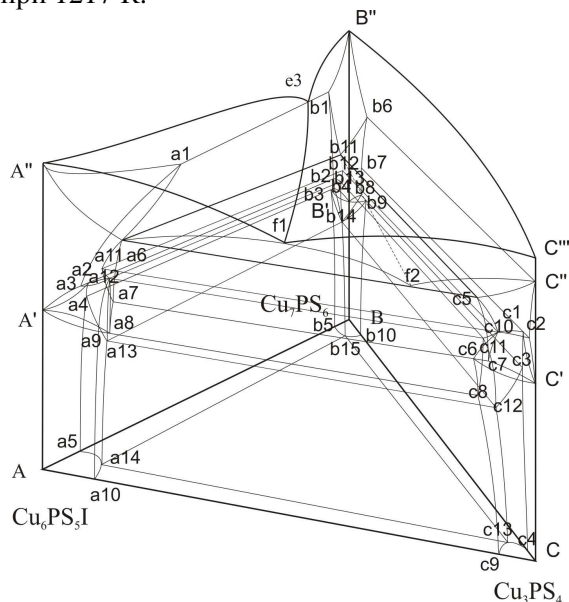


Рис. 3. Просторова діаграма стану вторинної тернарної системи  $\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_3\text{PS}_4$ .

Нижче площини перитектичного перетворення  $a_6-b_{11}-c_5-a_6$  знаходяться площини, які відповідають поліморфним перетворенням  $\alpha'-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}\leftrightarrow\alpha-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  ( $a_{12}-b_{13}-c_{11}-a_{12}$ ) при 760 К, площина яка відповідає поліморфному перетворенню  $\gamma'-\text{Cu}_3\text{PS}_4\leftrightarrow\gamma-\text{Cu}_3\text{PS}_4$  ( $a_{11}-b_{12}-c_{10}-a_{11}$ ) при 807 К та площина яка відповідає поліморфному перетворенню  $\beta'-\text{Cu}_7\text{PS}_6\leftrightarrow\beta-\text{Cu}_7\text{PS}_6$  ( $a_{13}-b_{14}-c_{12}-a_{13}$ ) при 728 К.

Області гомогенності на основі вихідних компонентів  $\text{Cu}_7\text{PS}_6$ ,  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  не перевищують 10 мол.%. Утворення нових проміжних складних сполук не зафіксовано.

Квазіпотрійна система  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{Cu}_3\text{PS}_4$  характеризується наступними рівноважними процесами:

- нонваріантний процес плавлення втм  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (точка А'') – htm  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{(\text{sol})} \leftrightarrow \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{(\text{liq})}$  (1311 K);
- нонваріантний процес плавлення втм  $\text{Cu}_7\text{PS}_6$  (точка В'') – htm  $\text{Cu}_7\text{PS}_{6(\text{sol})} \leftrightarrow \text{Cu}_7\text{PS}_{6(\text{liq})}$  (1318 K);
- нонваріантний процес плавлення втм  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  (точка С''') – htm  $\text{Cu}_3\text{PS}_{4(\text{sol})} \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{PS}_{4(\text{liq})}$  (1310 K);
- нонваріантний процес поліморфного перетворення ltm  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{(\text{sol})} \leftrightarrow \text{htm Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{(\text{sol})}$  (точка А') –  $\alpha \leftrightarrow \alpha'$  (751 K);
- нонваріантний процес поліморфного перетворення ltm  $\text{Cu}_7\text{PS}_6_{(\text{sol})} \leftrightarrow \text{htm Cu}_7\text{PS}_6_{(\text{sol})}$  (точка В') –  $\beta \leftrightarrow \beta'$  (725 K);
- нонваріантний процес поліморфного перетворення ltm  $\text{Cu}_3\text{PS}_4_{(\text{sol})} \leftrightarrow \text{htm Cu}_3\text{PS}_4_{(\text{sol})}$  (точка С') –  $\gamma \leftrightarrow \gamma'$  (756 K);
- подвійний нонваріантний евтектичний процес (точка e3) –  $L \leftrightarrow \alpha' + \beta'$  (1254 K);
- подвійний нонваріантний евтектоїдний процес (точка a8) –  $\alpha' \leftrightarrow \alpha + \gamma$  (739 K);
- подвійний нонваріантний перитектоїдний процес (точка a2) –  $\alpha' + \beta' \leftrightarrow \alpha$  (756 K);
- подвійний нонваріантний перитектоїдний процес (точка b4) –  $\alpha + \beta' \leftrightarrow \beta$  (751 K);
- подвійний нонваріантний перитектоїдний процес (точка b8) –  $\beta' + \gamma \leftrightarrow \beta$  (751 K);
- подвійний нонваріантний перитектоїдний процес (точка c1) –  $\beta' + \gamma' \leftrightarrow \gamma$  (776 K);

- подвійний нонваріантний перитектоїдний процес (точка c6) –  $\gamma' + \alpha' \leftrightarrow \gamma$  (776 K);
- моноваріантний процес e3 – f1 ( $L \leftrightarrow \beta' + \alpha'$ ) (інтервал температур 1254–1245 K).

Утворення нових складних проміжних сполук не зафіксовано.

### Висновки

1. Синтезовано сплави та вивчено фазові рівноваги на частково квазібінарному перерізі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_3\text{PS}_4$  за допомогою методів ДТА та РФА
2. Побудовано проекцію поверхні ліквідусу та просторову діаграму стану частково квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_3\text{PS}_4$ .
3. Встановлено температури, координати, характер процесів та межі існування твердих розчинів на основі вихідних сполук.

### Список використаних джерел

1. Pogodin A.I., Barchiy I.E., Kokhan A.P. The  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  quasiternary system. *Chem. Met. Alloys*. 2013, 6, 188-191.
2. Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide – tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *Journal of Alloys and compounds*. 1992, 189, 209-215.
3. Уфимцев В.Б., Лобанов А.А. Гетерогенные равновесия в технологии полупроводниковых материалов. М.: *Металлургия*, 1981. С. 216.
4. Барчій І.С. Математичне моделювання фазових рівноваг у квазітернарній системі  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$ . *Укр. хім. журн.* 2001, 67 (11), 18-23.

Стаття надійшла до редакції: 26.05.2014.

## PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{Cu}_3\text{PS}_4$ SECONDARY TERNARY SYSTEM

**Pogodin A.I., Kokhan A.P., Barchiy I.E., Solomon A.M., Malakhovska T.O.**

Phase equilibria in the  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{Cu}_3\text{PS}_4$  secondary ternary system was studied by differential thermal, X-ray powder diffraction analysis and mathematical modeling. A projection of the liquidus surface and the three-dimensional phase diagram of the  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_7\text{PS}_6-\text{Cu}_3\text{PS}_4$  secondary ternary system were constructed. It was determined that this system is of limited solid solutions based on the initial components. New intermediate compounds were not observed in the secondary ternary system.