

УДК 544.016.2:(546.561+546.221+546.185+546.14)

¹Погодін А.І., асп.; ¹Кохан О.П., к.х.н., доц.;
²Соломон А.М., к.ф.-м.н., с.н.с.; ¹Яцканич В.І., студ.

ТРИАНГУЛЯЦІЯ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $\text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46
²Інститут електронної фізики НАН України, 88017, м. Ужгород,
вул. Університетська, 21

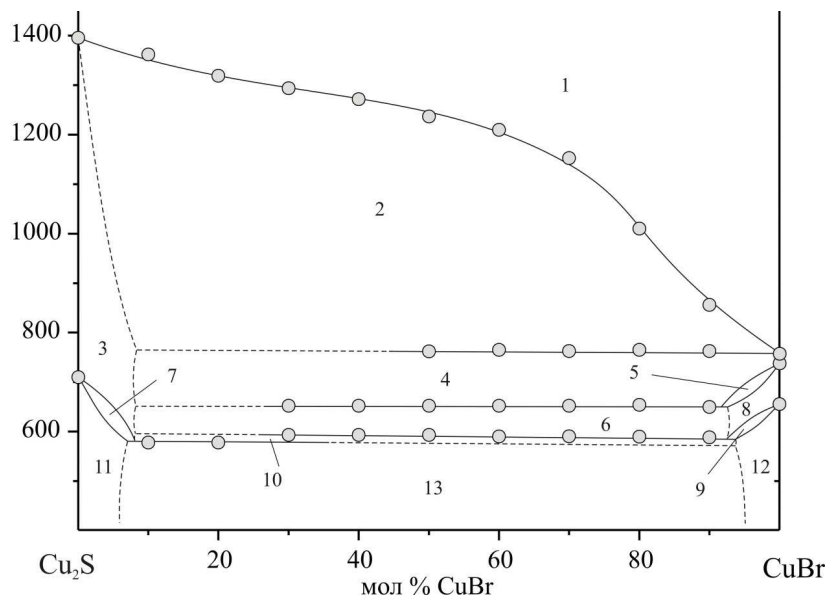
Вивчення фізико-хімічної взаємодії у трикомпонентних системах з утворенням бінарних та тернарних сполук за участю вихідних компонентів потребує попереднього проведення триангуляції – розділення на більш прості потрійні системи [1,2]. Тому для детального вивчення характеру взаємодії у системі $\text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ необхідним є проведення її триангуляції.

Квазіпотрійна система $\text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ утворюється трьома квазіподвійними системами $\text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S}$ та $\text{CuBr} - \text{P}_2\text{S}_5$. У системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ встановлено утворення однієї тернарної фази Cu_7PS_6 з конгруентним характером плавлення та двох фаз – Cu_3PS_4 та CuPS_3 ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{S}_6$) з інконгруентним характером плавлення [3,4]. У системі $\text{CuBr} - \text{P}_2\text{S}_5$ утворення тернарних фаз не виявлено. Відомості про характер взаємодії та утворення проміжних сполук у системі $\text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S}$ у літературі відсутні.

У квазіпотрійній системі $\text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ утворюється тетрарха фаза $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ з конгруентним характером плавлення. На термограмі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ спостерігається один ендоефект на кривій нагрівання при температурі 1297 К, що відповідає плавленню фази. Після плавлення і охолодження сплаву на дифрактограмі сполуки спостерігається одна система ліній, що індексується у гранецентрованій кубічній комірці і узгоджується з теоретично розрахованою для даної фази.

Синтез сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuBr}$ проводили з попередньо синтезованих бінарних Cu_2S та CuBr у кварцових ампулах вакуумованих до 0,13 Па протягом 168 годин при температурі 923 К. Одержані зразки досліджувались методами диференціального термічного (Pt/Pt-Rh термопара, швидкість нагрівання 8-12 К/хв.) та рентгенофазового (ДРОН 4-07, K_α -Cu) аналізів.

Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuBr}$ (рис.1) відноситься до систем евтектичного типу. Евтектика вироджена в точці плавлення купрум(I) броміду. Система характеризується утворенням граничних твердих розчинів α , α' , α'' на основі низько-, середньо- та високотемпературної модифікацій бінарного CuBr та β , β' на основі низько- та високотемпературної модифікацій Cu_2S . Ліквідус складається з гілка первинної кристалізації β' - Cu_2S у всьому концентраційному інтервалі. Підсолідусна частина характеризується проходженням двох евтектоїдних нонваріантних процесів: $\alpha' \leftrightarrow \alpha + \beta'$ при 590 К та $\alpha'' \leftrightarrow \alpha' + \beta'$ при 650 К на основі поліморфних перетворень CuBr , а також евтектоїдного нонваріантного процесу – $\beta' \leftrightarrow \beta + \alpha$ на основі поліморфного перетворення Cu_2S при 578 К. Область гомогенності на основі вихідних CuBr та Cu_2S при температурі гомогенізуючого відпалу не перевищують 10 мол. %.



1- L	2- L+β'Cu ₂ S	3 - β'Cu ₂ S	4- β'Cu ₂ S + α'CuBr	5 - α'CuBr + α'CuBr	6 - β'Cu ₂ S + α'CuBr	7 - β'Cu ₂ S + βCu ₂ S
8 - α'CuBr	9 - α'CuBr + αCuBr	10 - αCuBr + β'Cu ₂ S	11 - βCu ₂ S	12 - αCuBr	13 - βCu ₂ S + αCuBr	

Рис. 1. Діаграма стану системи Cu₂S – CuBr

Експериментальне встановлення квазібінарності перерізів здійснювали за правилом Гюртлера [2]. Аналіз системи показав, що для встановлення квазібінарних

перерізів необхідно здійснити синтез та ідентифікацію одного зразка (точка складу **I**, рис. 2).

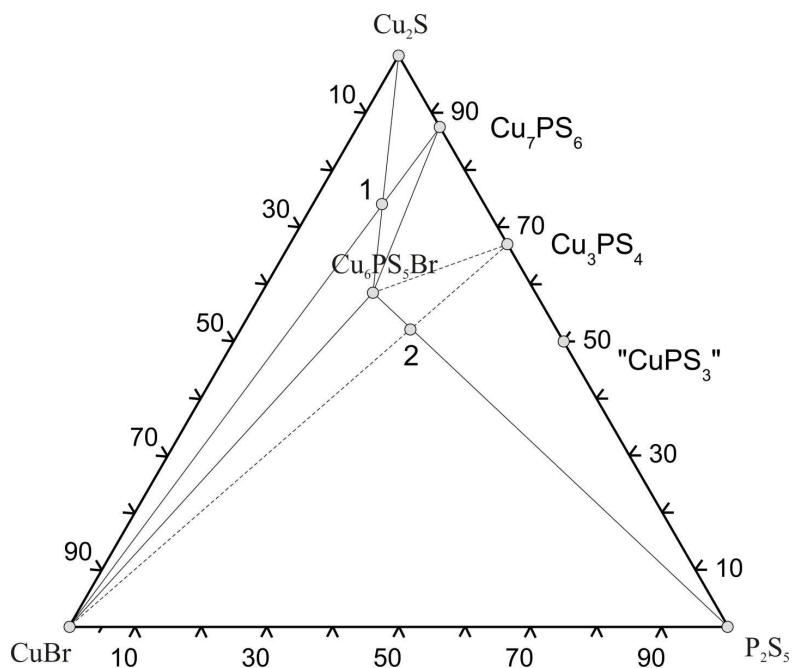


Рис. 2. Можливі перерізи системи CuBr – Cu₂S – P₂S₅

Точка складу **1** знаходиться на перетині двох перерізів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{Cu}_2\text{S}$ та $\text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{CuBr}$. Точка складу **2** знаходиться на перетині перерізів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{Cu}_3\text{PS}_4 - \text{CuBr}$. Оскільки сполука Cu_3PS_4 характеризується інконгруентним характером плавлення, то переріз $\text{Cu}_3\text{PS}_4 - \text{CuBr}$ буде політермічним, що в свою чергу доводить квазібінарність перерізу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{P}_2\text{S}_5$.

Синтез вихідних тернарних та тетрарної фази і сплаву (**1**) проводили у вакуумованих кварцових ампулах методом твердофазного спікання внаслідок їх часткової термічної дисоціації. Синтез проводили протягом 168 годин при температурі 873 К. Одержані зразки досліджувались методом рентгенофазового аналізу.

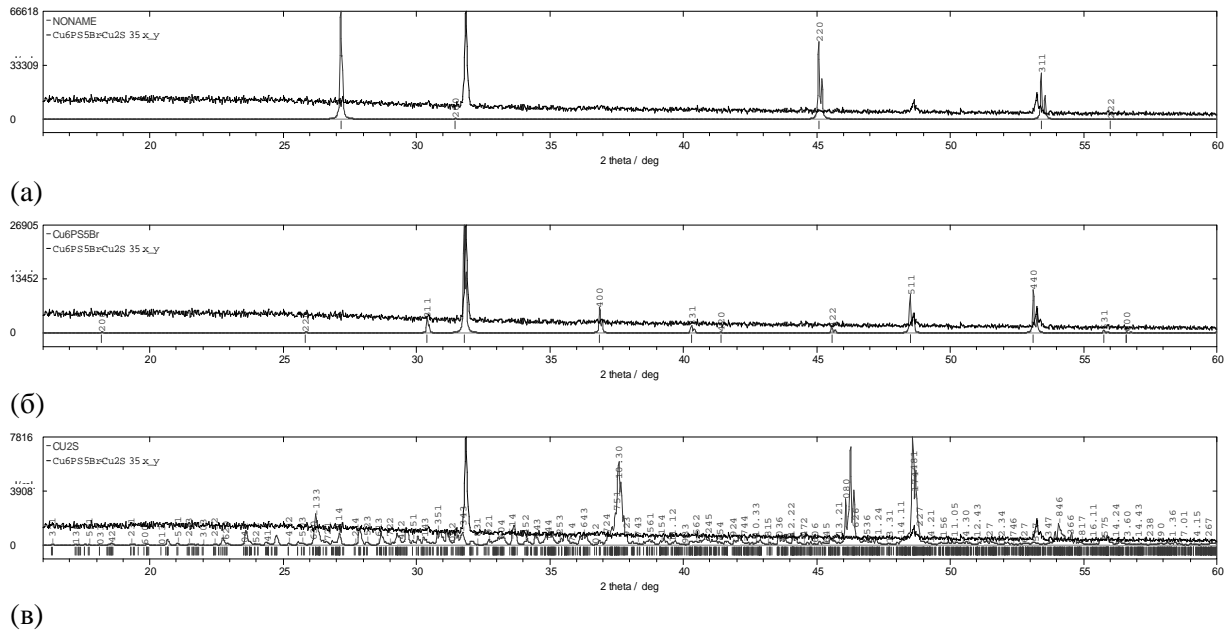


Рис. 3 Співставлення експериментальної дифрактограми зразка **1**, із розрахованими для CuBr (а), $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (б) та Cu_2S (в)

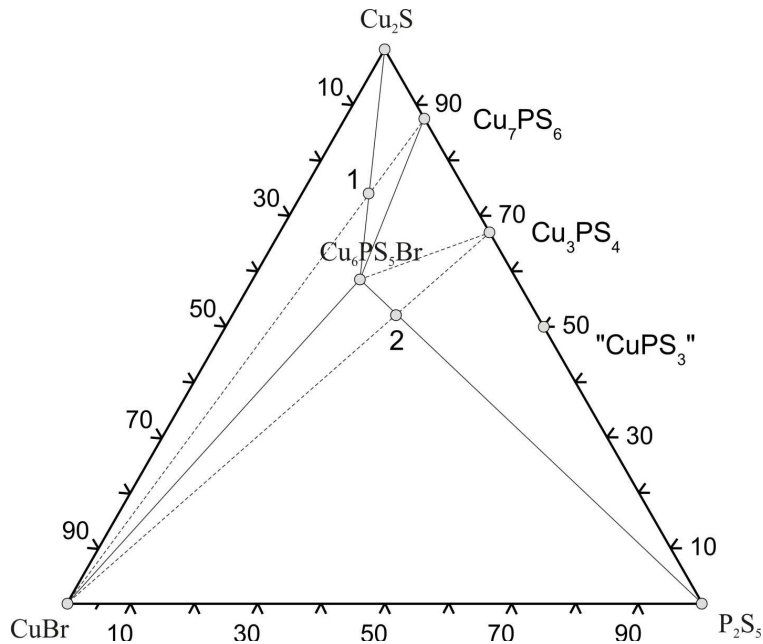


Рис. 4. Квазібінарні перерізи системи $\text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ (суцільна лінія)

Співставлення експериментально одержаних дифрактограм з літературними для тетраарних, тернарних та бінарних фаз (рис.3) вказує на наявність у точці (1) фаз Cu_2S та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, і відсутність фаз CuBr та Cu_7PS_6 . А це, в свою чергу, вказує на те, що перерізи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{CuBr}$ та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ є квазібінарні (рис. 4). Отже, досліджувана система може бути поділена на чотири вторинні квазіпотрійні системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{CuBr} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{P}_2\text{S}_5$.

Висновки

1. Вивчення характеру взаємодії у квазібінарній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CuBr}$ показало, що дана система відноситься до систем евтектичного типу, проміжні тернарні сполуки у системі не утворюються.
2. Проведено тріангуляцію системи $\text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$, встановлено що система

поділяється на чотири вторинні квазіпотрійні системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{CuBr} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{P}_2\text{S}_5$.

Список використаних джерел

1. Новосёлова А.В. Методы исследования гетерогенных равновесий. – М.: Высшая школа, 1980. – 165 с.
2. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні системи. – Ужгород: Закарпаття, 2003. – 212 с.
3. Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide – tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams // Journal of Alloys and compounds. – 1992. – V. 189. – P. 209-215.
4. Галаговец И.В., Поторий М.В. Фазовые равновесия и получение монокристаллов соединений, образующихся в системах $\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{S}_3 - \text{P}_2\text{S}_5$ и $\text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ // Получение и свойства сложных полупроводников: Тематический науч.-техн. сб. – К.: УМКВО, 1991. – С. 51-57.

Стаття надійшла до редакції: 25.04.2013

TRIANGULATION OF $\text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ QUASITERNARY SYSTEM

Pogodin A.I., Kokhan O.P., Solomon A.M., Yackanich V.I.

Triangulation of $\text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ quasiternary system have been carried out by XRD method. Results of triangulation of quasiternary $\text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ system show that sections $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{CuBr}$ and $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ are quasibinary. The system $\text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ can be divided on 4 secondary quasiternary systems: $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{CuBr} - \text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{P}_2\text{S}_5$ and $\text{CuBr} - \text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br} - \text{P}_2\text{S}_5$.