

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ



Березнюк Орися Павлівна, Піскач Людмила Василівна,

Гулай Любомир Дмитрович

Волинський національний університет імені Лесі Українки

email: berezniuk.orysia@vnu.edu.ua

Дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних системах є одним із ключових напрямів сучасного матеріалознавства, оскільки саме фазовий склад визначає структурні та експлуатаційні властивості матеріалів. Вивчення квазіпотрійних систем дозволяє встановити області існування твердих розчинів, інтерметалічних фаз та рівноваг, що є необхідним для оптимізації технологій синтезу матеріалів. Незважаючи на значну кількість досліджень у цій галузі, для систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ дані щодо фазових рівноваг залишаються недостатньо вивченими, що обумовлює актуальність проведення подальших експериментальних досліджень. Особливу зацікавленість викликає можливість утворення нових тетрарних сполук та вплив ізовалентної заміни $\text{Ge} \leftrightarrow \text{Sn}$ на характер фазових взаємодій.

Метою роботи є дослідження взаємодій у системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ при 500 К, спрямоване на встановлення фазового складу та структурних особливостей утворених сполук, що відкриває нові можливості для керованого матеріалознавчого проектування.

У науковій літературі наведено значну кількість робіт, присвячених дослідженню фазових діаграм квазіподвійних перерізів, які утворюють основу для побудови квазіпотрійних систем. Відомо, що в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$, що є обмежуючою стороною обох концентраційних трикутників, при 500 К утворюється дві сполуки: Cu_3AsS_3 з конгруентним характером плавлення при 920 К [1] та $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ за перитектичною реакцією при 796 К [2]. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ характеризується трьома сполуками, які підтверджені при 500 К: Cu_8GeS_6 (аналог мінералу купродіту), Cu_4GeS_4 та Cu_2GeS_3 . Згідно останніх досліджень фазових рівноваг [3], сполуки Cu_8GeS_6 та Cu_4GeS_4 плавляться інконгруентно при 1253 К та 1209 К відповідно; Cu_2GeS_3 має конгруентний тип плавлення при температурі 1243 К; для Cu_8GeS_6 зафіксовано фазовий перехід при 328 К [4]. Система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ [5] характеризується також трьома сполуками: Cu_2SnS_3 з конгруентним характером плавлення при 1123 К; Cu_4SnS_4 утворюється за перитектоїдною реакцією $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \alpha\text{-Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ при 1083 К; $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ за процесом $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \delta\text{-SnS}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ при 943 К. Системи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ належать до перитектичного типу із граничними твердими розчинами на основі вихідних компонентів.

Полікристалічні зразки для досліджень синтезували прямим однотемпературним методом сплавлення шихти, приготовленої з простих компонентів високої чистоти: міді, германію, олова, сірки та As_2S_3 , який попередньо одержували окремо шляхом взаємодії миш'яку і сірки. Синтез проводили у вакуумованих (0,13 Па) та герметично запааних кварцових ампулах у шахтних печах типу СШОЛ. Температурний режим синтезу включав: нагрів до 670 К ($v=20 \text{ К}\cdot\text{год}^{-1}$) з витримкою протягом 24 год, наступне нагрівання до максимальної температури 1173 К ($v=20 \text{ К}\cdot\text{год}^{-1}$). Після термічної витримки протягом 6 год температуру знижували ($v=10 \text{ К}\cdot\text{год}^{-1}$) до 500 К з подальшим відпалом зразків упродовж 500 год. Сплави охолоджували в режимі виключеного нагріву.

Фазовий склад і кристалічну структуру синтезованих матеріалів досліджували методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів з використанням дифрактометра ДРОН 4-13 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Морфологію поверхні, а також

якісний і кількісний елементний склад сплавів визначали методом скануючої електронної мікроскопії в поєднанні з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (SEM/EDX) з використанням електронного мікроскопа Tescan Vega3 LMU, оснащеного системою Oxford Instruments Aztec ONE та детектором X-Max^N20.

Ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$ при 500 К свідчать про складний характер фазових рівноваг із незначною розчинністю компонентів у твердому стані. Вперше встановлено утворення нових тетрарних сполук складу $\text{Cu}_8\text{As}_4\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_{12}$, що відповідає концентрації 57,2 мол. % $\text{Cu}_2\text{S} - 28,5$ мол. % $\text{As}_2\text{S}_3 - 14,3$ мол. % $\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$. Рентгенофазовий аналіз підтвердив індивідуальність фаз (рис. 1), а SEM/EDX засвідчили її однорідну мікроструктуру (рис. 2).

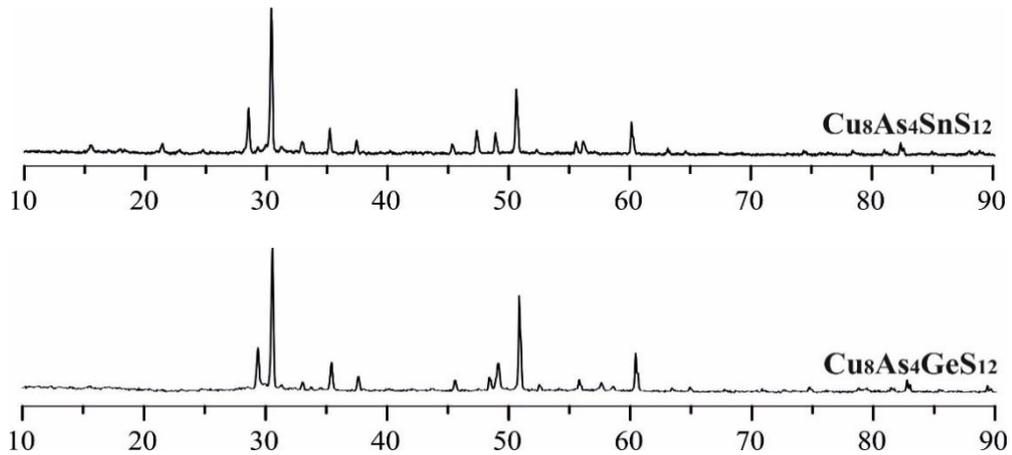


Рис. 1. Дифрактограми зразків $\text{Cu}_8\text{As}_4\text{GeS}_{12}$; $\text{Cu}_8\text{As}_4\text{SnS}_{12}$

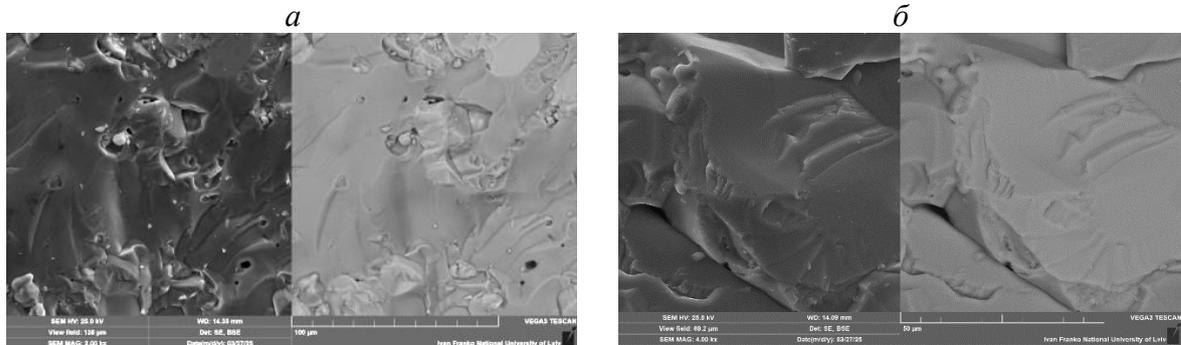


Рис. 2. SEM-зображення зразків тетрарних фаз:
a – $\text{Cu}_8\text{As}_4\text{GeS}_{12}$ при збільшенні 2.00 кх; *б* – $\text{Cu}_8\text{As}_4\text{SnS}_{12}$ при збільшенні 4.00 кх

За температури 500 К в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ встановлено наявність дев'яти однофазних, шістнадцяти двофазних ($\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$; $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_3\text{AsS}_3$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$; $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_8\text{GeS}_6$; $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$; $\text{Cu}_4\text{GeS}_4 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$; $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$; $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$; $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_8\text{As}_4\text{GeS}_{12}$; $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_8\text{As}_4\text{GeS}_{12}$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_8\text{As}_4\text{GeS}_{12}$; $\text{Cu}_8\text{As}_4\text{GeS}_{12} - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$; $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$) та семи трифазних ($\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_8\text{GeS}_6$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_4\text{GeS}_4$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{GeS}_4 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$; $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_8\text{As}_4\text{GeS}_{12}$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{Cu}_8\text{As}_4\text{GeS}_{12}$; $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_8\text{As}_4\text{GeS}_{12} - \text{Cu}_2\text{GeS}_3$; $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$) полів.

В системі зі станумом $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ за 500 К виявлено дев'ять однофазних, шістнадцять двофазних ($\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$; $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_3\text{AsS}_3$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$; $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$; $\text{Cu}_4\text{SnS}_4 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$; $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$; $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{SnS}_2$; $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$; $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$; $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_8\text{As}_4\text{SnS}_{12}$; $\text{Cu}_8\text{As}_4\text{GeS}_{12} -$

Cu_2SnS_3 ; $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_8\text{As}_4\text{SnS}_{12}$; $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$; $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$) та сім трифазних ($\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$; $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$; $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_8\text{As}_4\text{SnS}_{12}$; $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_8\text{As}_4\text{SnS}_{12} - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$; $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$; $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{SnS}_2$) полів.

Порівняльний аналіз показує, що обидві системи характеризуються однаковою кількістю фазових полів та формуванням ізоструктурних тетрарних сполук, однак система з оловом демонструє більш складний набір проміжних фаз $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{S}$, що зумовлює підвищену структурну варіативність фазових рівноваг. Такі відмінності пов'язані з більшим іонним радіусом Sn порівняно з Ge та особливостями кристалохімії станумовмісних сульфідів.

Отримані результати створюють наукові передумови для цілеспрямованого синтезу багатокомпонентних халькогенідних матеріалів із керованими структурними та функціональними властивостями.

Список літератури

- [1] Rikel M., Harmelin M., Prince A. The Arsenic–Copper–Sulfur System. *Ternary Alloys*. 1994. Vol. 11. P. 109–127.
- [2] Kurz G., Blachnik R. New aspects of the system $\text{Cu} - \text{As} - \text{S}$. *Journal of the Less-common Metals*. 1989. Vol. 155. P. 1–8.
- [3] Березнюк О., Піскач Л. В. Взаємодія в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2023. № 3. С. 3–10. DOI: 10.32782/pcsd-2023-3-1.
- [4] Ishii M., Onoda M., Chen Xue-an, Wada H. Vibrational spectra and phase transitions of Cu_8MX_6 ($\text{M} - \text{Si}, \text{Ge}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$) and Cu_4GeS_4 . *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 136. P. 403–407.
- [5] Olekseyuk I. D., Dudchak I. V., Piskach L. V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{SnS}_2$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 368. P. 135–143. DOI:10.1016/j.jallcom.2003.08.084