

Шлапа Ю.Ю.

студент;

Мазурець І.І.

кандидат хімічних наук;

Олексеюк І.Д.

доктор хімічних наук,

Східноєвропейський національний університет

імені Лесі Українки

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

В СИСТЕМІ $Ag_2S - ZnS - P_2S_5$ ПРИ 500 К

Халькогенідні бінарні і потрійні сполуки системи $Ag_2S - ZnS - P_2S_5$ є важливими напівпровідниковими матеріалами напівпровідникової техніки, нелінійної оптики, електрооптики тощо. Халькогеніди Аргентуму характеризуються значною рухливістю заряду, більшість з них є суперіонними речовинами. Ag_2S є дуже цінним матеріалом для електрооптичних та електроакустичних приладів. ZnS володіє високою чутливістю до електромагнітних хвиль, тому часто використовується в якості люмінофорів, сцинтиляторів, матеріалів ІЧ оптики тощо. P_2S_5 може виступати склоутворювачем.

Фазова діаграма $Ag_2S - ZnS$ належить до евтектичного типу [1]. Згідно з діаграмою стану в даній системі тернарні сполуки не утворюються. В системі $Ag_2S - P_2S_5$ [2] утворюється 5 сполук Ag_7PS_6 , $Ag_7P_3S_{11}$, $Ag_4P_2S_7$, $AgPS_3$, Ag_3PS_4 . Три сполуки утворюються за перитектичними реакціями, а саме: $Ag_7P_3S_{11}$ – за реакцією $L+BT- Ag_7PS_6 \leftrightarrow Ag_7P_3S_{11}$ (857 К), сполука $Ag_4P_2S_7$ – за реакцією $L+Ag_7P_3S_{11} \leftrightarrow BT-Ag_4P_2S_7$ (740 К) і сполука $AgPS_3$ – за реакцією

$L + \text{VT-Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 \leftrightarrow \text{AgPS}_3$ (719 K). Сполука Ag_7PS_6 плавиться конгруентно при 1092 K. Сполука Ag_3PS_4 утворюється за перитектоїдною реакцією $\text{VT-Ag}_7\text{PS}_6 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{PS}_4$ (803 K). Сполука $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ евтектоїдно розкладається при 574 K на Ag_3PS_4 та $\text{HT-Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$. В системі $\text{ZnS} - \text{P}_2\text{S}_5$ відомо про існування тернарної сполуки $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$ [3]. Також відомо, що існує тетрарна сполука складу AgZnPS_4 [4].

Компонування шихти для синтезу зразків досліджуваних систем проводилося з високочистих простих речовин: срібло – 99,99 мас. %, цинк – 99,999 мас. %, фосфор – 99,998 мас. %, сірка – 99,997 мас. %.

Для синтезу зразків було використано печі типу МП-52 з програмованим регулятором температури ПР-03 (Pt/Pt-Rh термopара, термокомпенсація холодного спаю). Ампули поміщали у піч і повільно нагрівали (10K/год) до температури 1100 K, витримували при максимальній температурі 6 годин з наступним охолодженням до температури 500 K зі швидкістю 2 K/год. При цій температурі проводився відпал зразків протягом трьох місяців, після чого ампули зі сплавами гартувалися у воду.

Для отримання масиву дифрактометричних даних була проведена зйомка зразків на дифрактометрі ДРОН 4-13 в режимі сканування у інтервалі кутів $2\theta = 10 - 90^\circ$ з кроком лічильника $0,05^\circ$ та експозицією у точці -2 секунди. Обробку масиву дифрактометричних даних виконано за допомогою програми POWDER CELL-2 [5].

Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 K представлені ізотермічним перерізом (рис.1).

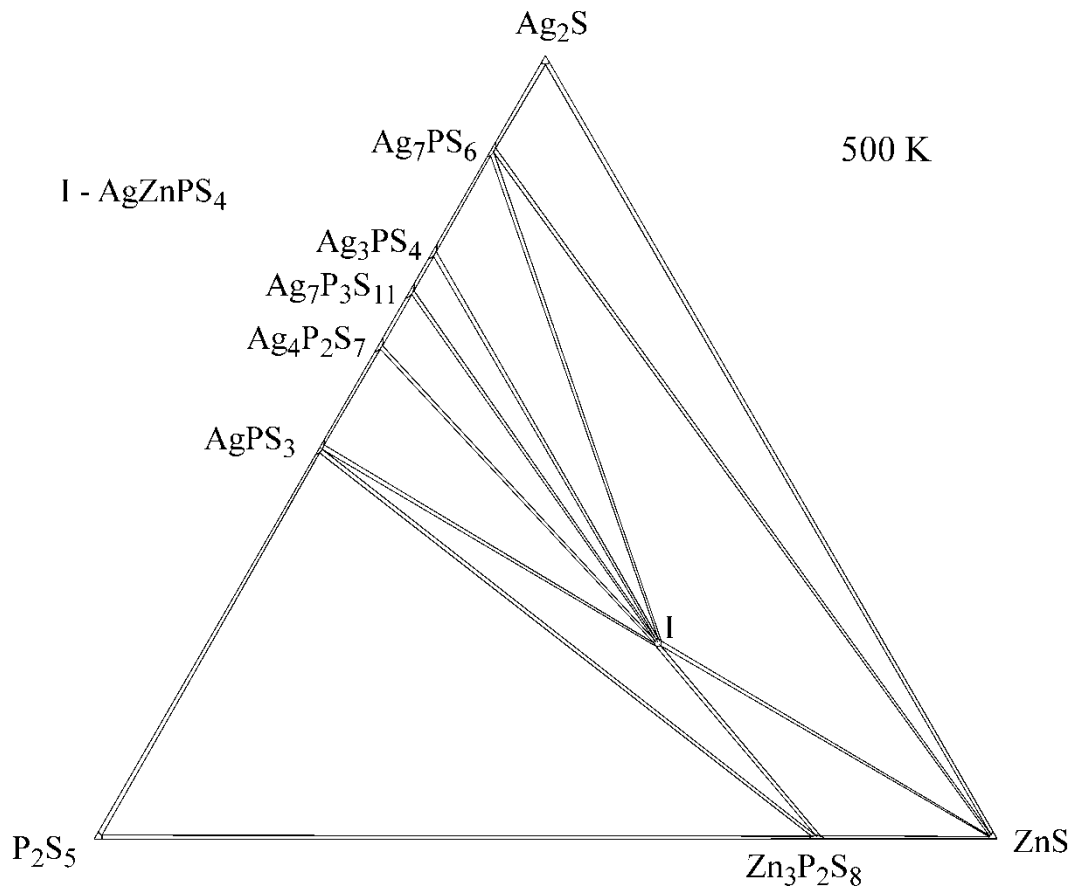


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К

При даній температурі всі фази існують в твердому стані. Підтверджено існування тетравної сполуки складу AgZnPS_4 . В системі існує 9 трифазних областей ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_7\text{PS}_6 + \text{ZnS}$, $\text{Ag}_7\text{PS}_6 + \text{AgZnPS}_4 + \text{ZnS}$, $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_7\text{PS}_6 + \text{AgZnPS}_4$, $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{AgZnPS}_4 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{AgZnPS}_4$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{AgPS}_3 + \text{AgZnPS}_4$, $\text{AgPS}_3 + \text{AgZnPS}_4 + \text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$, $\text{AgZnPS}_4 + \text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8 + \text{ZnS}$, $\text{P}_2\text{S}_5 + \text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8 + \text{AgPS}_3$), які розділені між собою дев'ятьма двофазними полями ($\text{Ag}_7\text{PS}_6 + \text{ZnS}$, $\text{Ag}_7\text{PS}_6 + \text{AgZnPS}_4$, $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{AgZnPS}_4$, $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{AgZnPS}_4$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{AgZnPS}_4$, $\text{AgPS}_3 + \text{AgZnPS}_4$, $\text{AgZnPS}_4 + \text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$, $\text{AgZnPS}_4 + \text{ZnS}$, $\text{AgPS}_3 + \text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$), що знаходяться на відповідних квазіподвійних перерізах.

Список використаних джерел:

1. Ternary Alloys based on II-VI semiconductor compounds / Tomashik V., Feychuk P., Shcherbak L. – Chernivtsi: Books – XXI, 2010. – 439 p.

2. Andrae H. Metal sulphide – tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams / H. Andrae, R. Blachnik // J. Alloys Comp. – 1992. – V. 189. – P. 209-215.

3. Соклаков А.И. Новые тиофосфаты Cu, Fe, Ni, Zn и Cd / А.И. Соклаков, В.В. Нечаева // Неорган. Материалы. – 1970. – Т.6. – С. 873-874.

4. Toffoli P. Structure du Tetrathiophosphate (V) de Zinc et d'Argent, ZnAgPS₄ / Toffoli P., Rouland J.C., Khodadad P., Rodier N. // Acta Crystallogr. C. – 1985. – V.41 – P. 645-647

5. Kraus W. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculations of the resulting X-ray powder pattern / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Cryst. – 1996. – V. 29. – P. 301-303.