

УДК 544

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-2>**Орися БЕРЕЗНЮК***доктор філософії в галузі хімії, старший викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0009-0004-9191-0516**Віталія СЕМЕНЮК***аспірантка кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0009-0008-3330-9393**Анастасія КНЬОВЕЦЬ***магістр кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***Юрій КОГУТ***кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0002-7076-5549**Людмила ПІСКАЧ***кандидат хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0003-3117-4006

Бібліографічний опис статті: Березнюк, О., Семенюк, В., Кньовець, А., Когут, Ю., Піскач, Л. (2024). Фізико-хімічна взаємодія в системах $Ag_2S - \{As, Sb, Bi\}_2S_3 - GeS_2$ *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 3, 11–18, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-2>

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ $Ag_2S - \{As, Sb, Bi\}_2S_3 - GeS_2$

В системах $Ag_2S - As_2S_3 - GeS_2$, $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ та $Ag_2S - Bi_2S_3 - GeS_2$ при 500 К досліджена фізико-хімічна взаємодія.

В квазіпотрійній системі $Ag_2S - As_2S_3 - GeS_2$ при 500 К утворюються незначні однофазні області на основі вихідних Ag_2S , As_2S_3 , GeS_2 та тернарних сполук обмежуючих систем: Ag_3AsS_3 , $AgAsS_2$, $Ag_{10}Ge_3S_{11}$, Ag_2GeS_3 . Область гомогенності на основі сполуки Ag_8GeS_6 має протяжність до 20 мол. % по перерізу $Ag_3AsS_3 - Ag_8GeS_6$. Виявлено існування тринадцяти двофазних рівноваг, п'ять з яких знаходяться всередині квазіпотрійної системи, які поділяють концентраційний трикутник на десять трифазних полів.

В системі $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ побудовано політермічний переріз $Sb_2S_3 - GeS_2$, який є евтектичного типу взаємодії з координатами 35 мол. % GeS_2 при 747 К ($L \leftrightarrow \alpha + GeS_2$). Вперше встановлено утворення тетрарних сполук складів $Ag_{11}Sb_3GeS_{12}$ та $\sim Ag_{23}Sb_3Ge_7S_{30}$. Перша тіюсіль утворюється на перетині перерізів $AgSbS_2 - Ag_8GeS_6$ та $Ag_3SbS_3 - Ag_2GeS_3$; методом скануючої електронної мікроскопії встановлено однофазність зразка цієї сполуки. Тетрарна фаза складу $\sim Ag_{23}Sb_3Ge_7S_{30}$ утворюється на перетині перерізів $Sb_2S_3 - Ag_{10}Ge_3S_{11}$ та $Ag_3SbS_3 - Ag_2GeS_3$. У системі утворюються граничні тверді розчини на основі вихідного стибій (III) сульфїду та Ag_2GeS_3 , які при температурі відпау не перевищують 5 мол. %. В квазіпотрійній системі існує десять однофазних областей: Ag_2S , Sb_2S_3 (α -твердий розчин), GeS_2 , Ag_3SbS_3 , $AgSbS_2$, Ag_8GeS_6 , $Ag_{10}Ge_3S_{11}$, Ag_2GeS_3 (β -твердий розчин), $Ag_{11}Sb_3GeS_{12}$, $\sim Ag_{23}Sb_3Ge_7S_{30}$ та дев'ятнадцять двофазних рівноваг, з яких одинадцять знаходяться в середині квазіпотрійної системи, поділяють концентраційний трикутник на десять трифазних областей.

На ізотермічному перерізі квазіпотрійної системи $Ag_2S - Bi_2S_3 - GeS_2$ при 500 К, як і в аналогічній системі з Арсеном, нових фаз не утворюється. На основі сполук із Вісмутом: Bi_2S_3 , $AgBi_3S_5$, $AgBiS_2$ існують однофазні області до 5 мол. %. Побудовано діаграму стану системи $Bi_2S_3 - GeS_2$, яка є евтектичного типу (V тип діаграм стану за Розебомом). Евтектика плавиться при температурі 860 К, її склад відповідає 52 мол. % GeS_2 . За наведених умов

синтезу в системі існують вісім однофазних полів: Ag_2S , Bi_2S_3 (α -твердий розчин), GeS_2 , $AgBiS_2$ (β -твердий розчин), $AgBi_3S_5$ (γ -твердий розчин), Ag_8GeS_6 , $Ag_{10}Ge_3S_{11}$, Ag_2GeS_3 . Тринадцять двофазних рівноваг, з яких п'ять знаходяться в середині квазіпотрійної системи, триангулюють трикутник на шість трифазних полів.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, ізотермічні перерізи, фазові діаграми, евтектична взаємодія.

Orysia BEREZNIUK

Doctor of Philosophy in Chemistry, Senior Lecturer at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0009-0004-9191-0516

Vitaliia SEMENIUK

Graduate Student at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0009-0008-3330-9393

Anastasiia KNOVETS

Student at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

Yuri KOGUT

PhD in Chemistry, Senior Lecturer at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0002-7076-5549

Lyudmyla PISKACH

PhD in Chemistry, Professor at the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0003-3117-4006

To cite this article: Berezniuk, O., Semeniuk, V., Knovets, A., Kogut, Yu., Piskach, L. (2024). Fizyko-khimichna vzaiemodiia v systemakh $Ag_2S - \{As, Sb, Bi\}_2S_3 - GeS_2$ [Physico-chemical interaction in $Ag_2S - \{As, Sb, Bi\}_2S_3 - GeS_2$ systems] *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 3, 11–18, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-2>

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN $Ag_2S - \{As, Sb, Bi\}_2S_3 - GeS_2$ SYSTEMS

Physico-chemical interactions in the $Ag_2S - As_2S_3 - GeS_2$, $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ and $Ag_2S - Bi_2S_3 - GeS_2$ systems at 500 K was investigated. Minor single-phase regions exist in the quasi-ternary system $Ag_2S - As_2S_3 - GeS_2$ at 500 K that are based on the initial compounds Ag_2S , As_2S_3 , GeS_2 and ternary compounds of the boundary systems: Ag_3AsS_3 , $AgAsS_2$, $Ag_{10}Ge_3S_{11}$, Ag_2GeS_3 . The homogeneity region of Ag_8GeS_6 extends up to 20 mol.% along the $Ag_3AsS_3 - Ag_8GeS_6$ section. The existence of thirteen two-phase equilibria was found, five of which are inside the quasi-ternary system, which divide the concentration triangle into ten three-phase fields.

Vertical section $Sb_2S_3 - GeS_2$ was investigated in the $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ system; the section is of the eutectic type of interaction with coordinates of 35 mol. % GeS_2 at 747 K ($L \leftrightarrow \alpha + GeS_2$). The formation of quaternary compounds of the compositions $Ag_{11}Sb_3GeS_{12}$ and $Ag_8SbGe_3S_{11}$ was established for the first time. The first thiosalt is formed at the intersection of $AgSbS_2 - Ag_8GeS_6$ and $Ag_3SbS_3 - Ag_2GeS_3$; the single-phase nature of the sample of this composition was determined by scanning electron microscopy. The quaternary phase $Ag_8SbGe_3S_{11}$ is formed at the intersection of $Sb_2S_3 - Ag_{10}Ge_3S_{11}$ and $Ag_3SbS_3 - Ag_2GeS_3$. The system has minor solid solutions ranges of the original Sb_2S_3 and Ag_2GeS_3 that do not exceed 5 mol.% at the annealing temperature. The quasi-ternary system features ten single-phase regions, Ag_2S , Sb_2S_3 (α -solid solution), GeS_2 , Ag_3SbS_3 , $AgSbS_2$, Ag_8GeS_6 , $Ag_{10}Ge_3S_{11}$, Ag_2GeS_3 (β -solid solution), $Ag_{11}Sb_3GeS_{12}$, $\sim Ag_{23}Sb_3Ge_7S_{30}$ and nineteen two-phase equilibria, of which eleven are inside the quasi-ternary system; together, they divide the concentration triangle into ten three-phase regions.

Isothermal section of the quasi-ternary system $Ag_2S - Bi_2S_3 - GeS_2$ at 500 K, similarly to one with arsenic, features no new phases. Single-phase regions up to 5 mol.% based on bismuth-containing compounds Bi_2S_3 , $AgBi_3S_5$, $AgBiS_2$ were found.

Investigated phase diagram of the $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ system is of the eutectic type (Type V of Roseboom classification). The eutectic coordinates are 860 K and 52 mol.% GeS_2 . Eight single-phase fields, Ag_2S , Bi_2S_3 (α -solid solution), GeS_2 , AgBiS_2 (β -solid solution), AgBi_3S_5 (γ -solid solution), Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, Ag_2GeS_3 , were found in the system under given synthesis conditions. Thirteen two-phase equilibria, five of which are inside the quasi-ternary system, separate the triangle into six three-phase fields.

Key words: X-ray phase analysis, differential thermal analysis, isothermal sections, phase diagrams, eutectic interaction.

Вступ. В останні десятиліття аргентум (I) сульфїду придїляється велика увага завдяки його оптичним властивостям, високїй хїмїчній стабїльностї, простотї приготування, а також потенційним областям застосування в оптоелектронїцї, сенсорній технїцї та енергетицї. Ag_2S застосовують в ІЧ-технїцї (Karashanova, Nihtianova, Starbova & Starbov, 2004) та перетворювачах сонячної енергїї в електричну (El-Nahass, Farag & Ibrahim, 2004; Prabhune, Shinde & Fulari, 2008), оскїльки, цей сульфїд має фазове перетворення акантит-аргентит (Sadovnikov, Gusev & Rempel, 2015; Sadovnikov, Gusev, Churkin & Rempel, 2016): низькотемпературна моноклінна фаза $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (акантит) їснує при температурї < 450 K; аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ має об'ємно-центровану решїтку, їснує в інтервалї температур 452–859 K. Бїнарнї халькогенїди {As, Sb, Bi}₂S₃ широко використовуються у технїцї. Зокрема, зразки As_2S_3 застосовуються в перемикачах і запам'ятовуючих пристроях (Олексеюк, 1995), а $\text{Sb}(\text{Bi})_2\text{S}_3$ вїдносяться до ефективних термоелектричних перетворювачїв енергїї (Анатычук, 1979; Zhen-Hua, Bo-Ping, Peng-Peng & Jing-Feng, 2011). Сонячнї елементи на основї напївпровїдникїв I-III-VI (I=Ag, III=Bi, Sb та VI=S, Se та Te), зокрема, матїльдїт AgBiS_2 , мїаргїрит AgSbS_2 є одними з провїдних кандидатїв для фотоелектричного перетворення (Kim, Kozaki, Kim & Lee, 2022; Zhang, Zhu & Chen, 2021). Ag_2GeS_3 – перспективний матерїал електронної технїки та фотоелектричних елементїв (Reshak, Auluck, Piasecki & Myronchuk, 2012). Ag_8GeS_6 , що належать до сїмейства аргїродитїв, використовують в їон селективних електродах, твердих електролїтах тощо (Lin, Fang, Su, Brinkman & Chen, 2015).

Вихїднї сполуки Ag_2S , As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , GeS_2 володїють конгруентним типом плавлення, мають вузькї областї гомогенностї, тому можуть бути вихїдними компонентами квазіпотрійних систем.

В системах $\text{Ag}_2\text{S} - \{\text{As, Sb, Bi}\}_2\text{S}_3$ їснують однотипнї сполуки складу $\text{AgAs}(\text{Sb, Bi})\text{S}_2$ (Wehmeier, Laudise & Shiever, 1968; Bryndzia &

Kleppa, 1989; Tesfaye & Lindberg, 2016), кожна з яких їснує у двох модифїкацїях. Зокрема, AgAsS_2 в монокліннїй (Hellner & Burzlaff, 1964) та тригональнїй (Matsumoto & Nowacki, 1969), AgSbS_2 в кубїчнїй (кубаргїрит) (Walenta, 1998) та монокліннїй (Smith, Pluth & Han, 1997) (мїаргїрит), AgBiS_2 в кубїчнїй (матїльдїт) та гексагональнїй (шапбахїт) (Tesfaye & Lindberg, 2016). Окрїм зазначених їдентифїкованї сполуки складу $\text{Ag}_3\text{As}(\text{Sb})\text{S}_3$ (Harker, 1936; Bryndzia & Kleppa, 1989). Ag_3SbS_3 має НТ– (пїростильпнїт) та ВТ– (пїраргїрит) модифїкацїї (Chang, 1963). В системї з вїсмутом $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ утворюється сполука AgBi_3S_5 (павонїт) (Tesfaye & Lindberg, 2016). Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ дослїджувалась неодноразово; згїдно останнїх вїдомо про утворення трьох сполук: Ag_8GeS_6 (Кохан, 1996), $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ (Nagel & Range, 1978) і Ag_2GeS_3 (Кохан, 1996). З трьох бїчних систем {As, Sb, Bi}₂S₃ – GeS_2 вїдомо лише про взаємодїю компонентїв в системї $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Остання згїдно (Tomashuk, 2022) дослїджена в неповному концентраційному інтервалї (0-68,28 мол. % GeS_2), дїаграма стану системи не побудована. Вїдомо, що зразки до 32 мол. % GeS_2 є кристалїчними, в межах 32-42 мол. % GeS_2 отримують склокристали, при вмістї бїльше 42 мол. % GeS_2 – стекла.

Експериментальна частина. Синтез вихїдних сполук та сплавїв дослїджуваних систем $\text{Ag}_2\text{S} - \{\text{As, Sb, Bi}\}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ здїйснювали з простих речовин високої чистотї (не менше 99.99 мас.%): срїбла, вїсмуту, сурми, германїю та сїрки, взятих у стехїометричному сїввїдношеннї та попередньо синтезованого As_2S_3 у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах однотемпературним методом. Максимальна температура синтезу становила 1170 K. Гомогенїзуючий вїдпал проводили при температурї 500 K протягом 500 год. Охолодження до кїмнатної температури проходило в режимї виключеної печї.

Їдентифїкацїю вихїдних компонентїв та отриманих зразкїв здїйснювали методами рентгенївського фазового (РФА) (ДРОН 4-13,

випромінювання $\text{CuK}\alpha$, швидкість сканування кута $2\theta - 0.05$ град., час експозиції в кожній точці 0.5 с) та диференційно-термічного (ДТА) (установка, що складається з печі із регульованим нагрівом «Термодент-03» фірми НТФ Прогрет) аналізів. Результати РФА та ДТА підтвердили ідентичність потрібних вихідних компонентів. За допомогою скануючої електронної мікроскопії визначено морфологію деяких сплавів. СЕМ-зображення отримано за допомогою електронного мікроскопа Tescan Vega3 LMU із системою Oxford Instruments Aztec ONE, детектор X-MaxN20.

Результати та їх обговорення

Перерізи $\text{Sb}(\text{Bi})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Системи $\text{Sb}(\text{Bi})_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ є квазі-бінарними перерізами потрібних систем $\{\text{Sb}, \text{Bi}\} - \text{Ge} - \text{S}$. Утворення нових проміжних фаз у системах не зафіксовано. На основі одержаних результатів побудовано діаграми стану систем $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ та $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, обидві евтектичного типу взаємодії (V тип діаграм стану за Розебомом).

У системі $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (рис. 1) криві первинної кристалізації перетинаються у евтектичній точці з координатами 35 мол. % GeS_2 при 747 К. Нонваріантний рівноважний евтектичний процес характеризується взаємодією $L \leftrightarrow \alpha + \text{GeS}_2$, де α – граничний твердий розчин на основі вихідного стибій (III) сульфїду, який при температурі евтектичного перетворення не перевищує 5 мол. %. Зразки з вмістом 10–50 мол. % GeS_2 за даних умов є склом чи склокристалами, що підтверджує результати роботи (Zmrhalová, Málek, Švadlák & Barták, 2011), де вказується на двофазність скла. В межах 60-100 мол. % GeS_2 (рис. 2) на дифрактограмах спостерігались лише системи рефлексів, що відповідали германій (IV) сульфїду.

Ліквідус системи $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (рис. 3) складається з двох ліній, які відповідають кристалізації α -твердого розчину на основі Bi_2S_3 та GeS_2 . Евтектика плавиться при температурі 860 К, її склад відповідає 52 мол. % GeS_2 . При цій температурі концентраційна границя α -твердого розчину на основі Bi_2S_3 складає не більше 10 мол. % GeS_2 . Результати РФА зразків цієї квазібінарної системи представлено на рис. 4. На дифрактограмах зразків в межах 10–90 мол. % GeS_2 при температурі відпалу спостерігались лише системи рефлексів, що

відповідали бінарним фазам – α -твердому розчину вісмут (III) сульфїду та германій (IV) сульфїду.

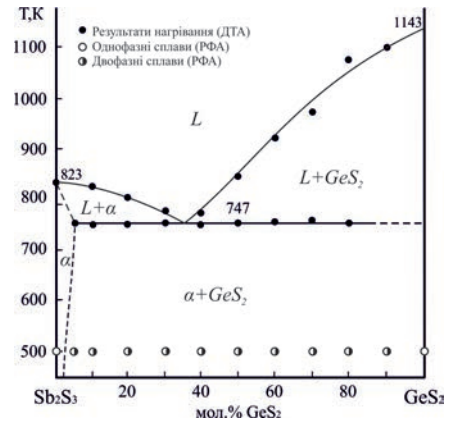


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

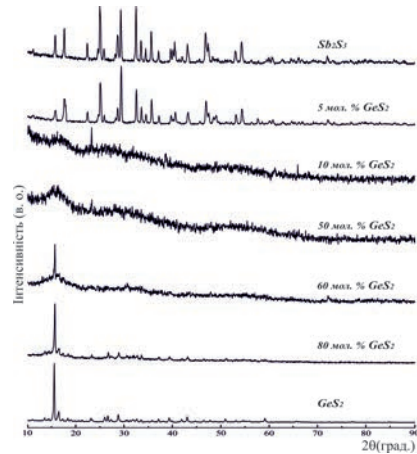


Рис. 2. Дифрактограми зразків системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

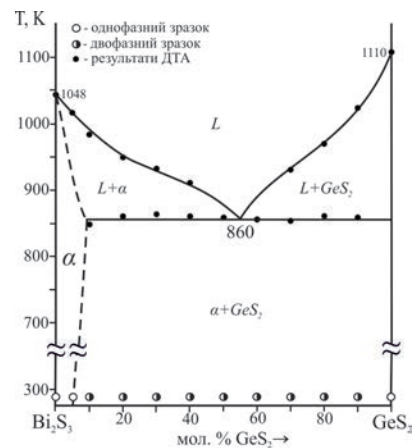


Рис. 3. Діаграма стану системи $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

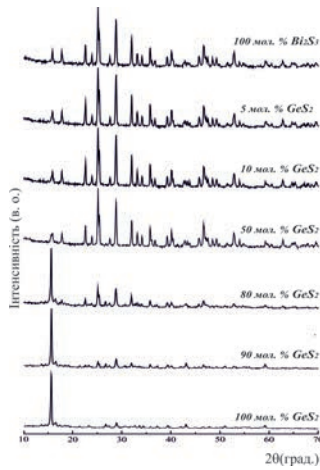


Рис. 4. Дифрактограми зразків системи $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

3.2. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К представлено на рис. 5. При цій температурі в квазіпотрійній системі вихідні компоненти існують в моноклінній сингонії Ag_2S (пр. гр. $P2_1$), As_2S_3 (пр. гр. $P2_1/n$), GeS_2 (пр. гр. Pc). Підтверджено існування потрійних сполук: Ag_3AsS_3 тригональної сингонії з пр. гр. $R3c$, AgAsS_2 та $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ моноклінної сингонії з пр. гр. $C2/c$ та Cc відповідно, Ag_2GeS_3 орторомбічної сингонії з пр. гр. $Cmc2_1$, Ag_8GeS_6 кубічної сингонії з пр. гр. $F-43m$ (α -твердий розчин). На основі аргіродиту Ag_8GeS_6 існує область гомогенності протяжністю до 20 мол. % по перерізу $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$.

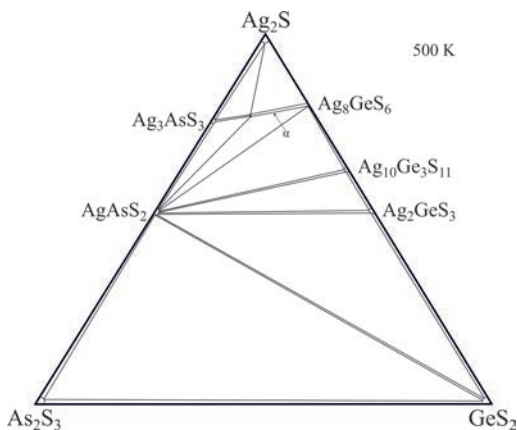


Рис. 5. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

У квазіпотрійній системі виявлено існування тринадцяти двофазних рівноваг, п'ять з яких знаходяться всередині квазіпотрійної системи

та поділяють концентраційний трикутник на десять трифазних полів: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \alpha$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \alpha$, $\text{AgAsS}_2 - \alpha - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{AgAsS}_2 - \text{GeS}_2$.

3.3. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К представлено ізотермічним перерізом (рис. 6). За результатами проведених досліджень в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури відпалу вперше встановлено утворення тетрарних сполук складу $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ та $\sim\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$. Перша тіюсіль утворюється на перетині перерізів $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ при співвідношенні компонентів 3:1 вихідних сполук у кожній системі.

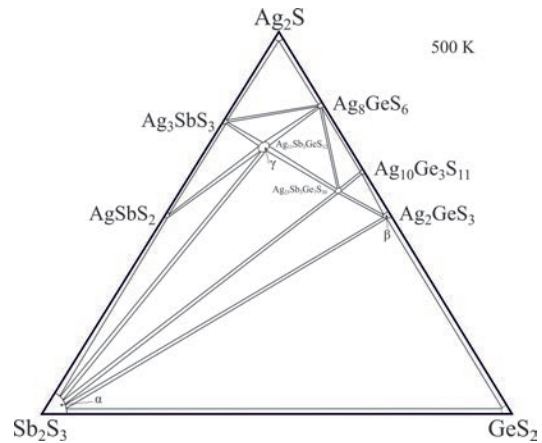


Рис. 6. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію поверхні зразка $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, результат представлено на рис. 7, зразок – однофазний. Тетрарна фаза складу $\sim\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$ утворюється на перетині перерізів $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$.

В квазіпотрійній системі існує десять однофазних областей: Ag_2S та GeS_2 моноклінної сингонії з пр. гр. $P2_1$ та Pc відповідно, Sb_2S_3 орторомбічної сингонії з пр. гр. $Pnma$, Ag_3SbS_3 тригональної сингонії з пр. гр. $R3c$, AgSbS_2 та $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ моноклінної сингонії з пр. гр. Cc , Ag_8GeS_6 кубічної сингонії з пр. гр.

$\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \gamma$, $\gamma - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$, $\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30} - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\alpha - \text{AgSbS}_2 - \gamma$, $\alpha - \gamma - \text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$, $\alpha - \text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30} - \beta$, $\alpha - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$.

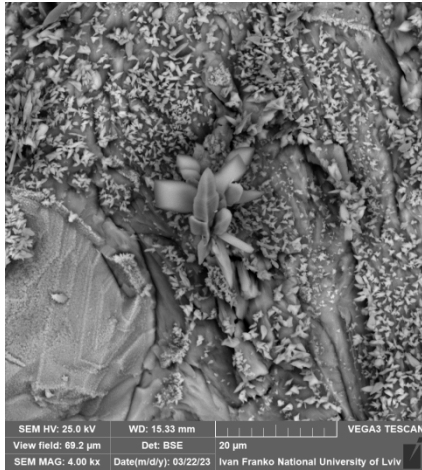


Рис. 7. СЕМ-зображення поверхні зразка $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ при збільшенні 4.00 кх

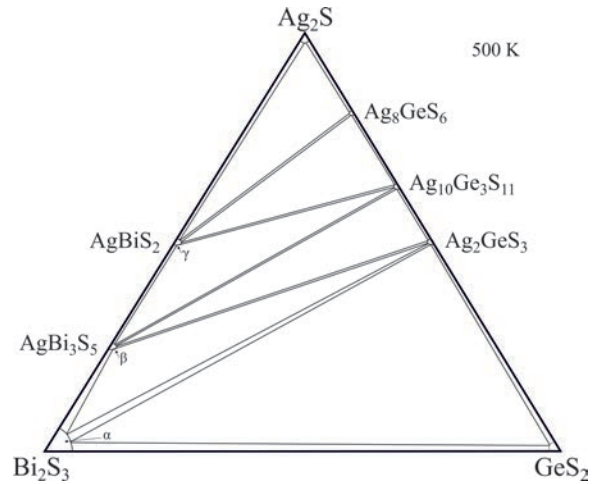


Рис. 8. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К представлено ізотермічним перерізом на рис. 8. За наведених умов синтезу в системі існують вісім однофазних полів: Ag_2S та GeS_2 моноклінної сингонії з пр. гр. $P2_1$ та Pc відповідно, Bi_2S_3 ромбічної сингонії з пр. гр. $Pbnm$, Ag_8GeS_6 кубічної сингонії з пр. гр. $F-43m$, Ag_2GeS_3 орторомбічної сингонії з пр. гр. $Cmc2_1$, $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ та AgBi_3S_5 моноклінної сингонії з пр. гр. Cc та $C2/m$ відповідно, AgBiS_2 кубічної сингонії з пр. гр. $Fm-3m$. На основі Bi_2S_3 , AgBi_3S_5 та AgBiS_2 утворюються α , β , γ тверді розчини відповідно.

Тринадцять двофазних рівноваг, з яких $\gamma - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\gamma - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\beta - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\beta - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\alpha - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ знаходяться в середині квазіпотрійної системи, триангулюють трикутник на шість трифазних полів:

$\gamma - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\gamma - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\beta - \gamma - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\beta - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\alpha - \beta - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\alpha - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$.

Висновки. За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Ag}_2\text{S} - \{\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}\}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К. У арсеновмісній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ по перерізу $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ідентифікована значна область гомогенності протяжністю до 20 мол. % на основі Ag_8GeS_6 . В германієвмісній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ вперше встановлено утворення двох тетраарних сполук складу $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ та $\sim\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$. Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію поверхні зразка $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$. В системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ існують тверді розчини на основі усіх сполук, що мають в складі Вісмут. Дослідження можуть стати надійною науковою основою одержання матеріалів із заданими властивостями і прогнозувати області їх практичного застосування.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Karashanova D., Nihtianova D., Starbova K., Starbov N. Crystalline structure and phase composition of epitaxially grown Ag_2S thin films. *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 171. № 3-4. P. 269–275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.04.020>
2. El-Nahass M. M., Farag A. A. M., Ibrahim E. M., Abd-El-Rahman S. Structural, optical and electrical properties of thermally evaporated Ag_2S thin films. *Vacuum*. 2004. Vol. 72. № 4. P. 453–460. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.10.005>
3. Prabhune V. B., Shinde N. S., Fulari V. J. Studies on electrodeposited silver sulphide thin films by double exposure holographic interferometry. *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 255. № 5. P. 1819–1823. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.022>
4. Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A. Artificial silver sulfide Ag_2S : Crystal structure and particle size in deposited powders. *Superlattices and Microstructures*. 2015. Vol. 83. P. 35–47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.024>
5. Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Churkin A. V., Rempel A. A. High-temperature X-ray diffraction and thermal expansion of nanocrystalline and coarse-crystalline acantite $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ and argentite $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. Vol. 18. № 6. P. 4617–4626. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5cp07224g>

6. Олексеюк І. Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах Me–V^V–C^{VI} [D^{VII}]. Луцьк : РВВ «Вежа» ВДУ ім. Лесі Українки, 1995. 348 с.
7. Анагичук Л. І. Термоелементи та термоелектричні пристрої: Довідник. Київ : Наукова думка, 1979. 768 с.
8. Ge Z. H., Zhang B. P., Shang P. P., Li J. F. Control of anisotropic electrical transport property of Bi₂S₃ thermoelectric polycrystals. *Journal of Materials Chemistry*. 2011. № 25. P. 9194. DOI: <https://doi.org/10.1039/c1jm11069a>
9. Kim C., Kozaki I., Kim J., Lee S.Y. Highly Efficient (>9%) Lead-Free AgBiS₂ Colloidal Nanocrystal/Organic Hybrid Solar Cells. *Advanced Energy Materials*. 2022. Vol. 12. P. 2–9.
10. Zhang L., Zhu C., Chen T. Solution processed AgSbS₂ film for efficient planar heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*. 2021. Vol. 119. P. 1–7.
11. Reshak A. H., Auluck S., Piasecki M., Myronchuk G. L. et al. Absorption and photoconductivity spectra of Ag₂GeS₃ crystal: experiment and theory. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012. Vol. 93. P. 274–279.
12. Lin Y., Fang S., Su D., Brinkman K. S., Chen F. Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic-electronic conductors. *Nature Communications*. 2015. Vol. 6. P. 6824. DOI: 10.1038/ncomms7824.
13. Wehmeier F. H., Laudise R. A., Shiever J. W. The system Ag₂S. Wehmeier F. H., Laudise R. A., Shiever J. W. The system Ag₂S – As₂S₃ and growth of crystals of proustite, smithite and pyrargyrite. *Materials Research Bulletin*. 1968. Vol. 3. P. 767–778.
14. Bryndzia L. T., Kleppa O. J. High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system Ag₂S – Sb₂S₃. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1989. Vol. 52. P. 67–176.
15. Tesfaye F., Lindberg D. Thermochemical properties of selected ternary phases in the Ag–Bi–S. *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51. P. 5750–5759. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9877-8>
16. Hellner E., Burzlaff H. Die Struktur des Smithits AgAsS₂. *Naturwissenschaften*. 1964. Vol. 51. № 2. P. 35–36.
17. Matsumoto T., Nowacki W. The crystal structure of trechmannite, AgAsS₂. *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1969. № 129. P. 163–177.
18. Walenta K. Cuboargyrit, ein neues Silbermineral aus dem Schwarzwald. *Lapis*. 1998. Vol. 23. № 11. P. 21–23.
19. Smith J. V., Pluth J. J., Han S. Crystal structure refinement of miargyrite AgSbS₂. *Mineralogical Magazine*. 1997. Vol. 61. P. 671–675. DOI:10.1180/minmag.1997.061.408.05
20. Harker D. The application of the three-dimensional patterson method and the crystal structures of proustite, Ag₃AsS₃ and pyrargyrite, Ag₃SbS₃. *Journal of Chemical Physics*. 1936. Vol. 4. P. 381–390.
21. Bryndzia L. T., Kleppa O. J. High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system Ag₂S – Sb₂S₃. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988. Vol. 52. P. 67–176. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90064-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90064-6)
22. Chang L. L. Y. Dimorphic Relations in Ag₃SbS₃. *American Mineralogist*. 1963. Vol. 48. P. 429–432.
23. Кохан О. П. Взаємодія в системах Ag₂X–B^{IV}X₂ (B^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і властивості сполук : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 1996. 21 с.
24. Nagel A., Range K.-J. Verbindungs bildung im System Ag₂S – GeS₂ – AgI. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1978. Vol. 33. P. 1461–1464.
25. Tomashyk V. Ternary Alloys Based on IV-VI and IV-VI₂ Semiconductors. United Kingdom, 2022. 382 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003123507>
26. Zmrhalová Z., Málek J., Švadlák D., Barták J. The crystallization kinetics of Sb₂S₃ in (GeS₂)_{0.4}(Sb₂S₃)_{0.6} glass. *Physica Status Solidi (C)*. 2011. Vol. 8. № 11–12. P. 3127–3130. DOI:10.1002/pssc.201000771

REFERENCES:

1. Karashanova, D., Nihtianova, D., Starbova, K., & Starbov, N. (2004). Crystalline structure and phase composition of epitaxially grown Ag₂S thin films. *Solid State Ionics*. Vol. 171. № 3-4. P. 269–275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.04.020>.
2. El-Nahass, M. M., Farag, A. A. M., Ibrahim, E. M., & Abd-El-Rahman, S. (2004). Structural, optical and electrical properties of thermally evaporated Ag₂S thin films. *Vacuum*. Vol. 72. № 4. P. 453–460. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.10.005>.
3. Prabhune, V.B., Shinde, N.S., & Fulari, V.J. (2008). Studies on electrodeposited silver sulphide thin films by double exposure holographic interferometry. *Applied Surface Science*. Vol. 255. № 5. P. 1819–1823. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.022>.
4. Sadovnikov, S. I., Gusev, A. I., & Rempel, A. A. (2015). Artificial silver sulfide Ag₂S: Crystal structure and particle size in deposited powders. *Superlattices and Microstructures*. Vol. 83. P. 35–47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.024>.
5. Sadovnikov, S. I., Gusev, A. I., Churkin, A. V., Rempel, A. A. (2016). High-temperature X-ray diffraction and thermal expansion of nanocrystalline and coarse-crystalline acantite α-Ag₂S and argentite β-Ag₂S. *Physical Chemistry Chemical Physics*. Vol. 18. № 6. P. 4617–4626. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5cp07224g>

6. Olekseiuk, I. D. (1995). Binarni i ternarni napivprovodnykovi fazy v systemakh Me–V^V–C^{VI} [D^{VII}] [Binary and ternary semiconductor phases in Me–B^V–C^{VI} [D^{VII}] systems]. Lutsk : RVV «Vezha» VDU im. Lesi Ukrainky [in Ukrainian].
7. Anaticuk, L.I. (1979). Termoelementy ta termoelektrychni prystroi [Thermocells and thermoelectric devices]. Kiev : Naukova dumka.
8. Ge, Z.H., Zhang, B.P., Shang, P.P., & Li, J.F. (2011). Control of anisotropic electrical transport property of Bi₂S₃ thermoelectric polycrystals. *Journal of Materials Chemistry*. № 25. P. 9194. DOI: <https://doi.org/10.1039/c1jm11069a>.
9. Kim, C., Kozaki, I., Kim, J., & Lee, S.Y. (2022). Highly Efficient (>9%) Lead-Free AgBiS₂ Colloidal Nanocrystal/Organic Hybrid Solar Cells. *Advanced Energy Materials*. Vol. 12. P. 2–9.
10. Zhang, L., Zhu, C., & Chen, T. (2021). Solution processed AgSbS₂ film for efficient planar heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*. Vol. 119. P. 1–7.
11. Reshak, A.H., Auluck, S., Piasecki, M., Myronchuk, G.L. et al. (2012). Absorption and photoconductivity spectra of Ag₂GeS₃ crystal: experiment and theory. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Vol. 93. P. 274–279.
12. Lin, Y., Fang, S., Su, D., Brinkman, K.S., & Chen, F. (2015). Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic-electronic conductors. *Nature Communications*. Vol. 6. P. 6824. DOI: 10.1038/ncomms7824.
13. Wehmeier, F.H., Laudise, R.A., Shiever, J.W. (1968). The system Ag₂S – As₂S₃ and growth of crystals of proustite, smithite and pyrargyrite. *Materials Research Bulletin*. Vol. 3. P. 767–778.
14. Bryndzia, L.T., & Kleppa, O.J. (1989). High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system Ag₂S – Sb₂S₃. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 52. P. 67–176.
15. Tesfaye, F., & Lindberg, D. (2016). Thermochemical properties of selected ternary phases in the Ag–Bi–S. *Journal of Materials Science*. Vol. 51. P. 5750–5759. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9877-8>.
16. Hellner, E., & Burzlaff, H. (1964). Die Struktur des Smithits AgAsS₂. *Naturwissenschaften*. Vol. 51. № 2. P. 35–36.
17. Matsumoto, T., & Nowacki, W. (1969). The crystal structure of trechmannite, AgAsS₂. *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. № 129. P. 163–177.
18. Walenta, K. (1998). Cuboargyrit, ein neues Silbermineral aus dem Schwarzwald. *Lapis*. Vol. 23. № 11. P. 21–23.
19. Smith, J.V., Pluth, J.J., & Han, S. (1997). Crystal structure refinement of miargyrite AgSbS₂. *Mineralogical Magazine*. Vol. 61. P. 671–675. DOI:10.1180/minmag.1997.061.408.05.
20. Harker, D. (1936). The application of the three-dimensional patterson method and the crystal structures of proustite, Ag₃AsS₃ and pyrargyrite, Ag₃SbS₃. *Journal of Chemical Physics*. Vol. 4. P. 381–390.
21. Bryndzia, L. T., & Kleppa, O. J. (1988). High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in the quasi-binary system Ag₂S – Sb₂S₃. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 52. P. 67–176. DOI:[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90064-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90064-6).
22. Chang, L. L. Y. (1963). Dimorphic Relations in Ag₃SbS₃. *American Mineralogist*. Vol. 48. P. 429–432.
23. Kohan, O.P. (1996). Vzaemodiya v sistemah Ag₂X–B^{IV}X₂ (B^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) i vlastivosti spolk [Interaction in Ag₂X–B^{IV}X₂ systems (B^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) and properties of compounds]. *Candidate's thesis*. Uzhgorod: UNU [in Ukrainian].
24. Nagel, A., & Range, K.-J. (1978). Verbindungs bildung im System Ag₂S–GeS₂–AgI. *Zeitschrift für Naturforschung B*. Vol. 33. P. 1461–1464.
25. Tomashyk, V. (2022). Ternary Alloys Based on IV-VI and IV-VI₂ Semiconductors. United Kingdom, 382 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003123507>.
26. Zmrhalová, Z., Málek, J., Švadlák, D., & Barták, J. (2011). The crystallization kinetics of Sb₂S₃ in (GeS₂)_{0.4}(Sb₂S₃)_{0.6} glass. *Physica Status Solidi (C)*. Vol. 8. № 11–12. P. 3127–3130. DOI:10.1002/pssc.201000771.