

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ**

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

На правах рукопису

КНЬОВЕЦЬ АНАСТАСІЯ МИХАЙЛІВНА

СИСТЕМА $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Спеціальність 102 Хімія

Робота на здобуття освітнього рівня «Магістр»

Науковий керівник:

ПІСКАЧ ЛЮДМИЛА ВАСИЛІВНА

кандидат хімічних наук, професор

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № _____

засідання кафедри неорганічної та
фізичної хімії

від _____ 20__ р.

Завідувач кафедри

проф. Гулай Л. Д. _____

ЛУЦЬК – 2024

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	3
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	7
ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	11
1.1. Характеристика вихідних речовин.....	11
1.1.1. Срібло.....	11
1.1.2. Сурма.....	13
1.1.3. Германій.....	15
1.1.4. Сірка.....	17
1.2. Подвійні системи.....	19
1.2.1. Система Ag – S.....	19
1.2.2. Система Sb – S.....	20
1.2.3. Система Ge – S.....	22
1.3. Взаємодія у квазібінарних системах.....	23
1.3.1. Система $Ag_2S - Sb_2S_3$	23
1.3.2. Система $Ag_2S - GeS_2$	25
1.3.3. Система $Sb_2S_3 - GeS_2$	26
1.3.4. Діаграма стану системи $Sb_2S_3 - Ag_2GeS_3$	28
1.3.5. Ізотермічний переріз системи $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ при 500 К.....	29
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.....	30
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРЕМЕНТУ.....	32
2.1. Характеристика вихідних речовин та методу синтезу.....	32
2.2. Рентгенофазовий аналіз.....	33
2.3. Диференційно термічний аналіз.....	36
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	38
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	40
3.1. УТОЧНЕНИЙ ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ СИСТЕМИ $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ ПРИ 500 К.....	40
3.2. ПОЛІТЕРМІЧНІ ПЕРЕРІЗИ.....	41
3.2.1. Система $Ag_3SbS_3 - Ag_8GeS_6$	41
3.2.2. Система $Ag_3SbS_3 - Ag_2GeS_3$	42
3.2.3. Система $AgSbS_2 - Ag_8GeS_6$	44
3.2.4. Система $Sb_2S_3 - Ag_{11}Sb_3GeS_{12}$	46
3.3. ПРОЕКЦІЇ ПОВЕРХОНЬ ЛІКВІДУСУ.....	48
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	55
ВИСНОВОК.....	56
ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА.....	57
ДОДАТКИ.....	61

АНОТАЦІЯ

Кньовець А. М. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Магістерська робота на здобуття освітнього ступеня магістра. Спеціальність: 102 Хімія. Освітня-професійна програма *Хімія*. Волинський національний університет імені Лесі Українки. Луцьк, 2024, 63 с.

При вивченні фізико-хімічних рівноваг в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ здійснено літературний огляд, що дає повне уявлення про властивості компонентів, їх взаємодії та фазові рівноваги в подвійних, квазібінарних і трикомпонентних системах. Ці дані слугують основою для подальшого експериментального дослідження фазових діаграм і властивостей сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$.

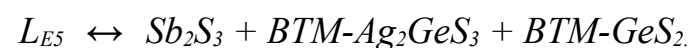
У процесі дослідження системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ було проведено синтез зразків із використанням особливо чистих простих речовин (Ag, Ge, Sb, S).

Для аналізу отриманих сполук було застосовано два основних методи. *РФА* (ДРОН 4-13, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання): забезпечив ідентифікацію кристалічних фаз у зразках шляхом аналізу дифракційних картин. Використання дифрактометра ДРОН 4-13 із програмним забезпеченням FullProf дозволило уточнити параметри елементарних ґраток і встановити фазовий склад досліджуваних зразків. *ДТА* (Термодент-03): дозволив зафіксувати фазові перетворення, визначити температури їх початку та завершення, а також оцінити енергетичні параметри реакцій і процесів, що супроводжують зміну стану досліджуваних зразків.

Уточнено ізотермічний переріз $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К та підтверджено існування сполуки $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, яка утворюється на перерізі двох перетинів $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ та $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$. Та виявлено ще одну сполуку складу $\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$.

Побудовано політермічні перерізи: $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$. В системах $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ та $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ утворюються евтектики з твердими розчинами. У системах $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ утворюється конгруентна сполука $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ (1047 K); у системі $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ утворюється ще одна сполука $\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$ (1077 K).

Побудовано проєкції поверхонь ліквідусу підсистем: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$, які відображають температурні інтервали плавлення та кристалізації фаз; встановлені склади нонваріантних процесів. У всіх підсистемах протікають евтектичні нонваріантні процеси за рахунок евтектичних взаємодій на обмежуючих:



В підсистемі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ протікає перетектичний процес з виходом на поверхню ліквідусу НТМ Ag_8GeS_6 :



Ключові слова: квазіподвійна система, квазіпотрійна система, рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, ізотермічний переріз, політермічний переріз, поверхня ліквідусу.

ANNOTATION

Knovets A. M. The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ System. Master's Thesis for the degree of Master of Science. Specialty: 102 Chemistry. Educational and Professional Program in Chemistry. Lesya Ukrainka Volyn National University. Lutsk, 2024, 63 p.

In the study of the physicochemical equilibria in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$, a literature review was conducted, providing a comprehensive understanding of the properties of the components, their interactions, and phase equilibria in binary, quasi-binary, and ternary systems. These data serve as the foundation for further experimental investigation of phase diagrams and the properties of compounds in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ system.

During the study of the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ system, samples were synthesized using highly pure elementary substances (Ag, Ge, Sb, S).

Two main methods were used to analyze the obtained compounds. X-ray diffraction (XRD, Dron 4-13, $\text{CuK}\alpha$ radiation) was applied to identify crystalline phases in the samples by analyzing the diffraction patterns. The use of the Dron 4-13 diffractometer with FullProf software allowed for the refinement of unit cell parameters and the determination of the phase composition of the samples under study. Differential thermal analysis (DTA, Termodent-03) enabled the detection of phase transformations, determination of the temperatures of their onset and completion, and the evaluation of the energetic parameters of reactions and processes accompanying the changes in the state of the studied samples.

An isothermal section of the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ system at 500 K was refined, confirming the existence of the compound $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, which forms at the intersection of the two sections, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ and $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$.

Additionally, another compound with the composition $\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$ was discovered.

Polythermal sections were constructed: $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$. In the systems $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ and $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, eutectics with solid solutions are formed. In the systems $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ and $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, a congruent compound $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ (1047 K) is formed. In the $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ system, another compound $\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$ (1077 K) is formed.

Liquidus surface projections were constructed for the subsystems: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$, reflecting the temperature intervals of melting and crystallization of phases. The compositions of nonvariant processes were established. In all subsystems, eutectic nonvariant processes occur due to eutectic interactions at the limiting:



In the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ subsystem, a peritectic process occurs, resulting in the appearance of the non-ideal Ag_8GeS_6 :



Keywords: quasi-binary system, quasi-ternary system, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, isothermal section, polythermal section, liquidus surface.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

ПГ – просторова група

СП – символ Пірсона

НТМ – низькотемпературна модифікація

ВТМ – високотемпературна модифікація

a, b, c – параметри елементарної комірки

x, y, z – координати атомів у частках періодів ґратки

... – дані відсутні (у табл.)

мол.% – молярний відсоток

ДТА – диференційно-термічний аналіз

РФА – рентгенофазовий аналіз

ФХА – фізико-хімічного аналізу

ОСЧ – особливо чисті речовини

ВСТУП

Для одержання матеріалів з необхідними властивостями використовується метод фізико-хімічного аналізу (ФХА) багатоконпонентних систем. Його основним інструментом є діаграми склад-властивість, які дозволяють вибрати оптимальний склад з властивостями, що необхідні для виготовлення напівпровідникових пристроїв. З метою більш детального вивчення фазових рівноваг у трикомпонентних системах користуються побудовою політермічних перерізів і поверхонь ліквідусів. Політермічні перерізи дають можливість прослідкувати зміни, які відбуваються у сплавах при різних температурах (від рідкого стану до повного затвердіння, а також зміни у твердому стані, якщо вони є). Поверхня ліквідусу системи в діаграмах стану багатоконпонентних систем показує температуру, при якій тверда фаза починає плавитися, переходячи в рідку, чи рідка кристалізуватися [1]. Інформація про температури плавлення та кристалізації допомагає оптимізувати технологічні процеси в металургії та виробництві матеріалів, зокрема сплавів та композитів. Вивчення поверхні ліквідусу дозволяє визначити умови, при яких різні фази можуть співіснувати або перетворюватись одна в іншу, розробляти методи розділення компонентів у розчинах або сплавах шляхом контролю температури та складу. Це важливо для створення матеріалів з бажаними властивостями. Інформація про температури плавлення та кристалізації допомагає оптимізувати технологічні процеси в металургії та виробництві матеріалів, зокрема сплавів та композитів.

Квазіпотрійна система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ представляє інтерес так як тернарні сполуки Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 , Ag_8GeS_6 та Ag_2GeS_3 квазіподвійних систем $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_3\text{S}_3(\text{GeS}_2)$, які є її обмежуючими, проявляють перспективні властивості у напівпровідниковому матеріалознавстві [2, 3]. Тому вивчення фізико-хімічної взаємодії в цій системі є актуальним.

Актуальність теми полягає у знанні політермічних перерізів та поверхні ліквідусу трикомпонентної системи, такої як $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Для контролю фазових перетворень такі дослідження дозволяє визначити умови, при яких різні фази можуть співіснувати або перетворюватись одна в іншу, що важливо для створення матеріалів з бажаними властивостями. Також для оптимізації процесів плавки та твердіння. Інформація про температури плавлення та кристалізації допомагає оптимізувати технологічні процеси в металургії та виробництві матеріалів, зокрема сплавів та композитів. В хімічна технології для синтезу нових матеріалів. Розуміння поверхні ліквідусу дозволяє синтезувати нові матеріали з врахуванням даних у розчинах або сплавах.

Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ може мати потенціал для створення нових ефективних напівпровідникових матеріалів. Знання фазових діаграм допомагає оптимізувати склад і структуру таких матеріалів для підвищення їх ефективності. У Фундаментальні дослідженнях вивчення ліквідусу надає важливу інформацію про фазові рівноваги в багатокомпонентних системах, що є основою для теоретичних моделей та симуляцій в матеріалознавстві.

Таким чином, знання поверхні ліквідусу системи є критично важливим для наукових досліджень та промислового застосування у різних галузях.

Мета і завдання дослідження. *Мета* роботи – експериментальне дослідження перерізів квазібінарних систем $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, та поверхонь ліквідусу одержаних підсистем.

Досягнення поставленої мети потребувало вирішення таких *завдань*:

- аналіз літературних джерел;
- синтез зразків;
- проведення рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів отриманих зразків;
- побудова окремих перерізів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$.

Об'єкт дослідження. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$.

Предмет дослідження. Політермічні перерізи, поверхні ліквідусу підсистем $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$.

Методи дослідження. Рентгенофазовий та диференційно-термічний аналізи.

Апробація результатів та публікації. Результати експерименту опубліковані в матеріалах VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення та перспективи», 18-19 жовтня, 2024 р., м. Луцьк. Сертифікат учасника конференції подано в Додатку А.

За результатами роботи була опублікована стаття: Березнюк, О., Семенюк, В., Кньовець, А., Когут, Ю., Піскач, Л. Фізико-хімічна взаємодія в системах $\text{Ag}_2\text{S} - \{\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}\}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ Проблеми хімії та сталого розвитку, 2024, 3, 11–18, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-2>.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Характеристика вихідних речовин

1.1.1. Срібло

Аргентум (лат. *argentum*), або **срібло**, – це хімічний елемент з атомним номером 47, що належить до 11-ї групи, 5-го періоду періодичної системи хімічних елементів (рис. 1.1). Це м'який, білий, блискучий перехідний метал з низкою унікальних властивостей, які зумовили його широке застосування в різних галузях.



Рис. 1.1. Срібло

Воно займає важливе місце в історії людства, так як використовується у прикрасах, монетах, а також для технічних і медичних цілей. Срібло є символом чистоти, міцності та краси.

У фразеології існують вислови, пов'язані з цим металом, наприклад, «срібна ложка» або «срібний вік», що підкреслюють особливу цінність або значення.

За фізичні властивостями: срібло є одним з м'яких і еластичних металів, що дозволяє легко його обробляти та формувати; має найвищу теплопровідність серед усіх металів, що робить його незамінним у теплообмінних процесах; має здатність відбивати світло, особливо в видимій частині спектра, що використовується в дзеркалах і оптичних приладах; срібло має високу густину, що робить його важким металом.

За хімічними властивостями срібло є мало реактивним металом. Воно стійке до дії повітря та води, не окислюється при нормальних умовах. Однак,

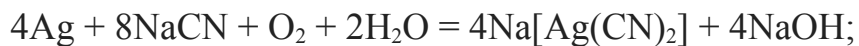
під дією сірководню срібло тьмяніє і покривається чорною плівкою сульфїду срібла (Ag_2S) [4]. Срібло відносно стійке до корозії у сухому повітрі, але може окислюватися у вологому середовищі з утворенням темного нальоту сульфїду срібла [5]. Утворює сполуки з багатьма елементами, такими як галогени, сірка, азот. Має каталітичні властивості, що використовується в деяких хімічних реакціях.

Срібло широко використовується для виготовлення ювелірних виробів завдяки своєму красивому зовнішньому вигляду і пластичності. Є чудовим матеріалом для виготовлення монет протягом багатьох століть. Срібло використовувалось у фотографії для виготовлення фотоплівок і фотопаперу. Має антибактеріальні властивості і використовується в медицині для виготовлення антисептиків і медичних інструментів [6].

Основну частину світового срібла отримують як побічний продукт під час очищення руд міді, золота, свинцю та цинку. Основними джерелами цього металу є руди мідні, мідно-нікелеві, свинцеві та свинцево-цинкові. Важливим джерелом видобутку також виступає вторинне срібло, яке отримують із відходів використаних виробів, наприклад, у кінофотоіндустрії.

Переважну кількість срібла видобувають з сульфідних руд свинцю, цинку і міді, що містять домішки срібних сполук. Близько 70 % світового обсягу срібла отримують із руд кольорових металів, 10–15 % — з руд золото-срібних родовищ, а ще 15–20 % — з руд, що містять срібло як основний компонент.

Основний метод видобутку срібла — пірометалургійний, який застосовується для руд із низьким вмістом срібла. У деяких випадках вилучення металу з руд і відходів інших виробництв здійснюють за допомогою гідрометалургійного процесу. При цьому збагачену руду або відходи (піритові огарки та інші) спочатку обробляють шляхом хлорувального обпалу з натрій хлоридом, а потім піддають дії розчину натрій ціанїду з доступом повітря:



Цей підхід дозволяє ефективно витягувати срібло навіть із низько містких руд та хвостових відходів [7].

1.1.2. Сурма

Сурма (латинська назва *stibium*, символ - *Sb*) — хімічний елемент 15-ї групи Періодичної таблиці з атомним номером 51. Він є одним із важливих елементів, який проявляє властивості як металу, так і неметалу. Колір сріблясто-білий з металічним блиском. Температура плавлення 630,63 °С. Температура кипіння 1587 °С. Сурма досить крихкий і легко ламається, тому використовується переважно в сплавах з іншими металами. Є слабким провідником тепла і електрики. Цей метал широко відомий ще з давніх часів, коли його використовували в косметичних цілях (рис. 1.2). У сучасному світі стибій знаходить застосування у багатьох галузях, таких як електроніка, металургія, виробництво пластмас та літій-іонних батарей. Сتيبій зустрічається в природі у вигляді різних мінералів, зокрема стибніту (Sb_2S_3) Вміст Сتيبію в природних водах становить 0,5-1,0 мг/л. Сتيبій міститься в живих організмах: шпинаті, люцерні, водоростях та інших рослинах [8].

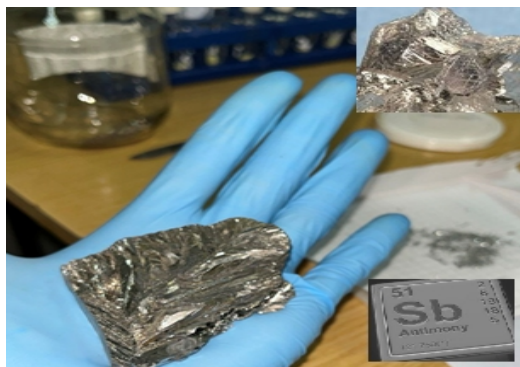


Рис. 1.2. Сурма

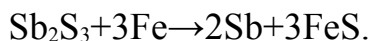
За хімічними властивостями сурма може існувати у декількох ступенях окиснення: +3, +5, рідше +1. Сполуки стибію у ступені окиснення +3 є більш стабільними.

Найбільш поширена сполука є триоксид стибію (Sb_2O_3), який застосовується як вогнезахисний агент. Також сурма утворює сульфід стибію (Sb_2S_3), що відомий як мінерал стибніт. Відомі галогеніди, такі як хлориди (SbCl_3 , SbCl_5).

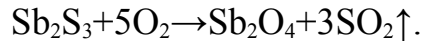
Сурма використовується для виготовлення сплавів, таких як бабітові підшипники, що мають високу зносостійкість і стабільність. У складі напівпровідникових матеріалів застосовується для виготовлення діодів, інфрачервоних датчиків і термоелементів. Триоксид стибію застосовують як вогнезахисну добавку для полімерів та пластмас. У минулому сурму використовували у фармацевтичних препаратах для лікування паразитарних інфекцій. Використовують у виробництві свинцево-кислотних акумуляторів, що робить цей елемент важливим у розвитку енергетики та електротранспорту. сурма застосовується в люмінесцентних лампах; в лікарських препаратах; як джерело γ -випромінювання і нейтронів, в без свинцевому припої.

Сурма не є життєво необхідним елементом для живих організмів. У великих кількостях він є токсичним для людини і може викликати подразнення слизових оболонок, шкіри, легенів. Контакт зі сполуками стибію може призвести до отруєння, тому необхідно дотримуватися безпеки під час роботи з цим елементом [9].

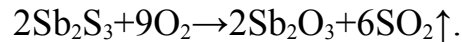
Основний метод вилучення сурми полягає у витісненні її з сурм'яних руд шляхом реакції із залізом:



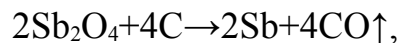
Цей метод ефективний для руд із високим вмістом сурми, проте для руд, що мають значну кількість пустої породи, використовують інший підхід. Спочатку із таких руд виділяють сульфід сурми (стибій (III) сульфід), а потім, застосовуючи випалювання в умовах достатнього доступу кисню, отримують стибій (IV) оксид:



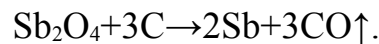
При обмеженому доступі повітря випалювання сурми призводить до утворення леткого стибій (III) оксиду:



Подальше відновлення отриманих оксидів здійснюють за допомогою вугілля, що дозволяє виділити чисту сурму:



або



Для отримання високочистої сурми (до 99,6%) застосовують метод електролітичного рафінування безпосередньо з сульфідних руд. Цей процес дозволяє отримати метал сурму високої якості [10].

1.1.3. Германій

Германій – це хімічний елемент 14-ї групи періодичної системи з атомним номером 32, який має ряд унікальних властивостей, що обумовлюють його широке застосування в електроніці, оптоелектроніці та інших галузях. Досить крихкий метал. Має сріблясто-білий металічний блиск, кристалізується за типом кристалічних ґраток алмазу (рис. 1.3). З кислотами - не окисниками не реагує, взаємодіє з концентрованою нітратною кислотою.

Германій вважається елементом, який не виконує необхідних біологічних функцій в організмі людини, хоча в деяких рослинах може бути присутній у невеликих кількостях.

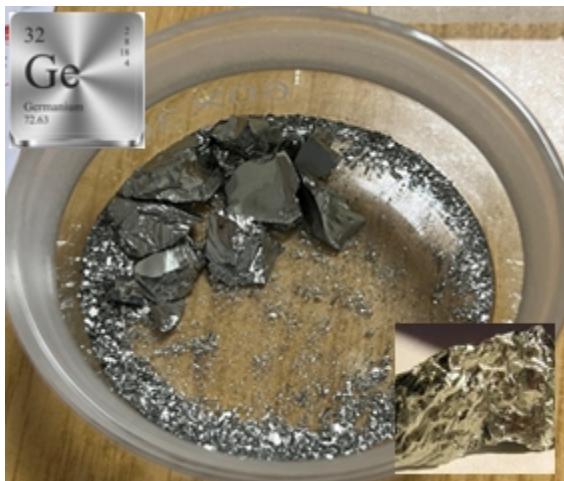


Рис. 1.3. Германій

Германій є відносно рідкісним елементом у природі, однак має важливі застосування в сучасних технологіях завдяки своїм унікальним фізичним і хімічним властивостям. Він був відкритий в 1886 році німецьким хіміком Клеменсом Вінклером.

За хімічними властивостями найчастіше проявляє валентність IV. Утворює діоксид германію (GeO_2). Реагує з галогенами, утворюючи галогеніди германію (наприклад, GeCl_4). Стійкий до дії більшості кислот. Розчиняється в лугах з утворенням германатів.

Використовується для виробництва транзисторів, діодів та інших напівпровідникових приладів першого покоління. Раніше його широко використовували для виготовлення перших транзисторів, але сьогодні його застосування зменшилося через доступність кремнію. Однак германій досі знаходить застосування в спеціальних оптоелектронних і інфрачервоних технологіях. Застосовується в інфрачервоних детекторах, світлодіодах та сонячних батареях. Германій використовується як легуючий елемент у сплавах, підвищуючи їх стійкість до корозії і поліпшуючи фізичні властивості. Використовується для виробництва лінз з високим показником заломлення [9].

Джерелами германію є поліметалічні руди, вугілля та окремі види вулканогенно-осадового залізняку. Основну частину германію, близько 75%, добувають як супутній продукт у процесі виробництва цинку із сфалеритових концентратів. Решта видобувається з надсмольних вод, отриманих під час коксування вугілля, з попелу вугілля, що використовується на електростанціях, а також у невеликих кількостях із магнетитових концентратів [11].

Під час спалювання вугілля за певних умов концентрація германію в золі може зростати у 10–100 разів порівняно з початковим вмістом. Для вилучення германію із золи використовують його здатність легко переходити в газову фазу при високих температурах коксування. Після цього сполуки германію конденсуються в рідких продуктах піролізу, які з'являються у вигляді пірогенетичної води та смоли. Крім того, значні концентрації германію виявляються в пилу, що утворюється при газифікації вугілля.

1.1.4. Сірка

Сірка є одним з найпоширеніших елементів на Землі. Зазвичай жовтого кольору, але може варіюватися залежно від модифікації та домішок. Не розчиняється у воді, але розчиняється в деяких органічних розчинниках, таких як бензол і толуол. Є діелектриком, тобто погано проводить електричний струм. Сульфур є одним із найважливіших елементів у хімії та має широкий спектр застосувань у різних галузях. Він зустрічається в складі вулканічних газів, гарячих джерел, а також в осадових породах у вигляді сірчаних родовищ. Основні мінерали, які містять сірку, — це пірит (FeS_2), галеніт (PbS), сфалерит (ZnS), а також гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) і ангідрит (CaSO_4) [5].

Сірка — це неметал, який має характерний жовтий колір і може існувати у кількох алотропних модифікаціях (рис.1.4). Найвідоміші з них — ромбічна і моноклінна сірка.

Сірка також входить до складу живих організмів. Вона є важливим елементом в амінокислотах (цистеїн, метіонін), які необхідні для синтезу білків.



Рис.1.4. Сірка

У природі частіше зустрічається ромбічна форма, яка є термодинамічно стабільною при кімнатній температурі. Моноклінна сірка утворюється при нагріванні ромбічної до температури приблизно 96°C [12].

За хімічними властивостями легко окиснюється до різних оксидів сульфуру (SO_2 , SO_3), утворюючи кислоти (сірчиста, сірчана). Реагує з багатьма металами з утворенням сульфідів (наприклад, FeS , CuS). При нагріванні реагує з воднем з утворенням сірководню (H_2S). Деякі сполуки сульфуру проявляють каталітичну активність.

Використовується сірка для вулканізації каучуку. Входить до складу багатьох мінеральних добрив. Використовується як відбілювач. Застосовується у виробництві ліків. Входить до складу сірникових головок.

Сірку добувають як із самородних руд, так і як побічний продукт під час обробки поліметалічних руд, з сульфатів при їх комплексній переробці, а також із природних газів і горючих копалин у процесі їх очищення. Частка сірки, яку видобувають із сірководню, постійно зростає. Для відділення сірки від домішок її виплавляють в автоклавах — це спеціальні металеві циліндри, в які поміщають руду та нагрівають її до 150°C перегрітою парою під тиском 6 атмосфер. Розплавлена сірка стікає на дно, тоді як пусті породи залишаються зверху. Проте така сірка все ще містить певні домішки [13].

Чисту сірку отримують перегонкою в спеціальних печах, з'єднаних із великими охолоджувальними камерами. Пари сірки, потрапляючи в холодну камеру, конденсуються в тверду форму, осідаючи на стінках у вигляді дрібного порошку світло-жовтого кольору. Якщо камеру підігріти до 120°C , сірка знову переходить у рідкий стан. Її заливають у дерев'яні циліндричні форми, де вона застигає і перетворюється на так звану черенкову сірку [14].

1.2. Подвійні системи

1.2.1. Система Ag – S

Фазові рівноваги в системі Ag – S (рис. 1.5) детально описані в роботах [15]. Сполука Ag_2S , яка утворюється у цій бінарній системі є єдиною та характеризується конгруентним плавленням при температурі 1115 К. Відсотковий вміст сірки у сполуці 66,7%, а срібла відповідно 33,3%.

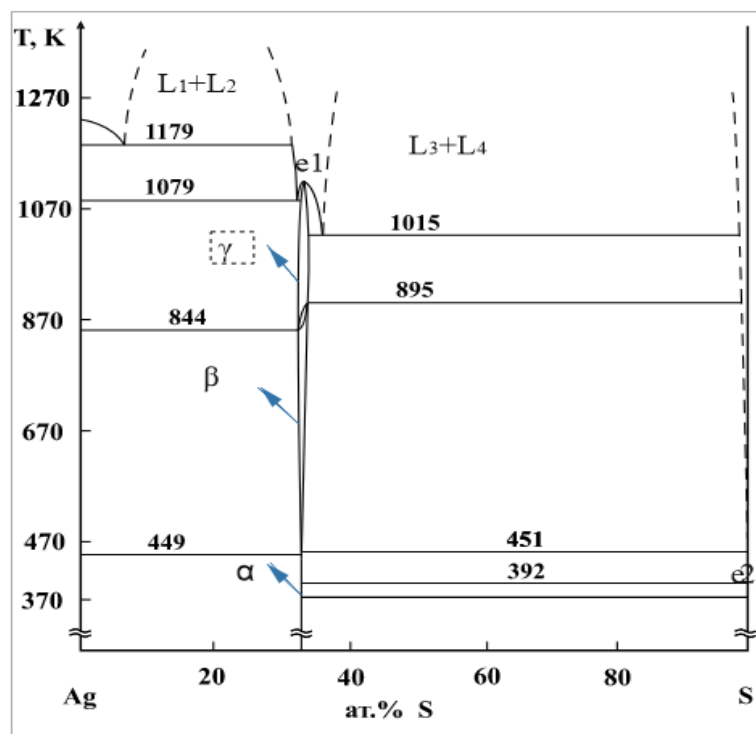


Рис. 1.5. Діаграма стану системи Ag – S

Ag_2S має поліморфні форми $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ температура яких залежить від наявності в сплавах надлишкових атомів срібла. Низькотемпературна модифікація $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (аксентит) є напівпровідником з шириною забороненої зони в межах 0,9–1,05 еВ [16]. Високотемпературна модифікація $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (аргентит) є суперйонним напівпровідником, стабільним у температурному діапазоні 450–859 К [15,17,18]. При підвищених температурах Ag_2S набуває властивостей фази змінного складу. Надлишок атомів сульфуру збільшує температуру фазового переходу $\beta\text{-Ag}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ від 844 К до 895 К.

Кристалографічні характеристики для: α -Ag₂S: сингонія моноклінна, просторова група $P2_1$, симетрія площини $mP6$, параметри ґратки $a = 0,420$; $b = 0,686$, $c = 0,970$ (нм). Елементарну комірку для НТМ α -Ag₂S було побудовано за допомогою Демо версії Diamond (рис. 1.6) [19]. Для β -Ag₂S: сингонія кубічна, просторова група $Im-3m$, симетрія площини $cI6$, параметри ґратки (нм) $a = 0,48914$ (нм). Для γ -Ag₂S: сингонія кубічна, просторова група $Fm-3m$, симетрія площини $cF44$, параметри ґратки (нм) $a = 0,634$ [20-22].

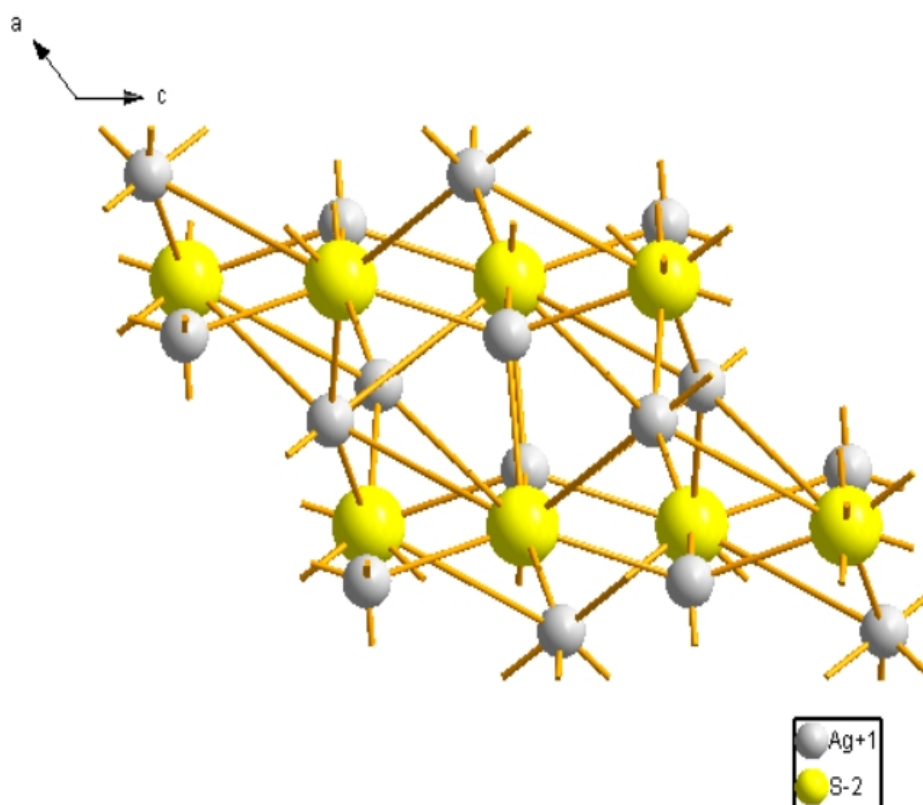


Рис.1.6. Елементарна комірка сполуки α -Ag₂S

1.2.2. Система Sb – S

Система Sb – S [23, 24] характеризується утворенням однієї сполуки складу Sb₂S₃, яка плавиться конгруентно при 823 К (рис. 1.7).

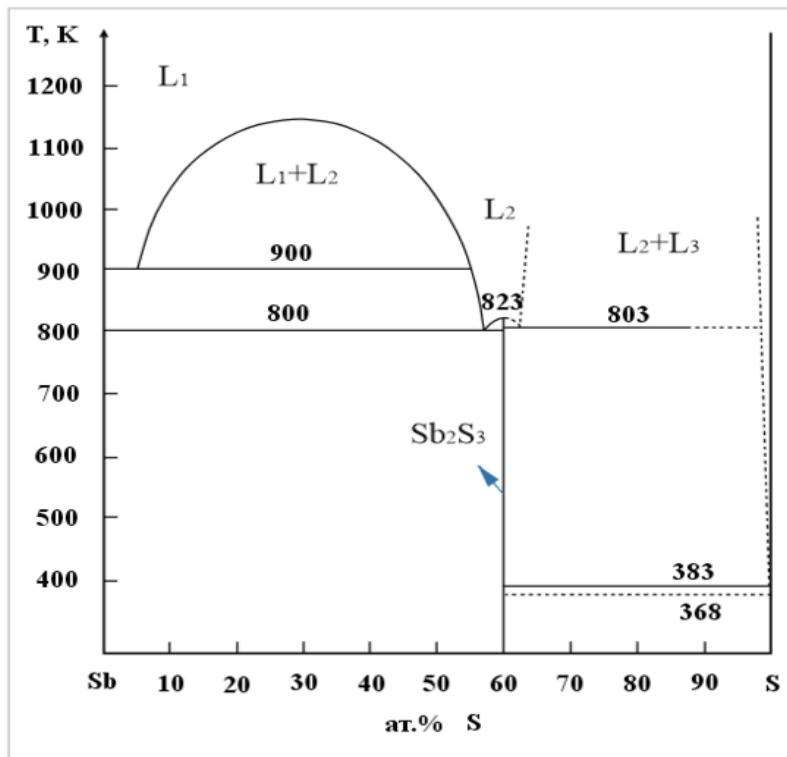


Рис. 1.7. Діаграма стану системи Sb – S

Монотектична температура, яка відповідає області розшарування між стибієм і сіркою становить 900 К, а між сіркою і Sb_2S_3 – 803 К. Температура плавлення сполуки Sb_2S_3 майже лінійно зростає з підвищенням гідростатичного тиску. При 800 К та 383 К протікають евтектичні нонваріантні процеси $L \Leftrightarrow \text{Sb} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ та $L \Leftrightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}$ (вироджена евтектика) відповідно. Температура 368 К відповідає переходу моноклінної сірки в ромбічну.

Параметри кристалографії для Sb_2S_3 такі : просторова група $Pnma$, сингонія орторомбічна, параметри елементарної комірки: $a = 1,1311$, $b = 0,3836$, $c = 1,1229$ (нм) [25].

1.2.3. Система Ge – S

Фазова діаграма для системи Ge – S наведена у джерелі [26] (рис. 1.8.). Ця система містить дві проміжні фази, які плавляться конгруентно: GeS при температурі 938 К і GeS₂ при 1113 К, які між собою утворюють евтектику при 883К (L = GeS + GeS₂) [26]. GeS має поліморфне перетворення при 863 К. Моносульфід германію взаємодіє з германієм евтектично при 923 К (L = Ge + GeS). Між GeS₂ і S утворюється вироджена евтектика при 393 К (L = GeS₂ + S). Кристалографічні параметри наведені в табл. 1. 1.

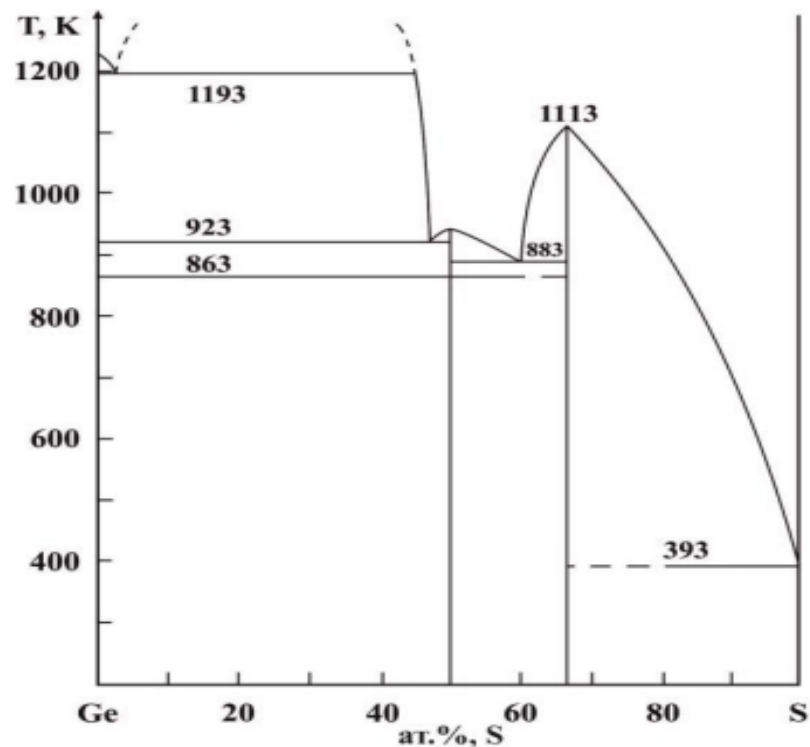


Рис. 1.8. Діаграма стану системи Ge – S

Кристалографічні параметри сполук системи Ge – S

Сполука		VTM-GeS ₂	HTM-GeS ₂
ПГ		<i>P2₁/c</i>	<i>Pc</i>
Сингонія		<i>моноклінна</i>	
СП		mP36	mP36
Параметри ґратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,6720
		<i>b</i>	1,6101
		<i>c</i>	1,1436
	Кутові	$\beta=90,88^\circ$	$\beta=120,45^\circ$
Література		[27]	[28]

1.3. Взаємодія у квазібінарних системах

1.3.1. Система Ag₂S – Sb₂S₃

Система Ag₂S – Sb₂S₃ є квазібінарним розрізом потрійної системи Ag – Sb – S [29, 30], на якому утворюються тернарні сполуки з конгруентним характером плавлення AgSbS₂ (1:1) при 800 К та Ag₃SbS₃ (3:1) при 759 К, 746 К, 780 К. Сполука HTM-Ag₃SbS₃ (піростильпніт) та її низькотемпературна модифікація VTM-Ag₃SbS₃ (піраргірит) мають температуру фазового переходу на рівні 465 К [31]. Інша сполука, AgSbS₂, також представлена двома формами: кубічною VTM (кубаргірит) [30] та моноклінною HTM (міаргірит). Поліморфний перехід між високотемпературною та низькотемпературною модифікаціями для цієї сполуки відбувається при температурах 653 К, 648 К або 643 К, залежно від умов проведення досліджень. Ці характеристики свідчать про термічну залежність структури зазначених матеріалів та їхню складну фазову поведінку. Діаграма стану системи Ag₂S – Sb₂S₃ [31] представлена на рис.1.9.

Ag_3SbS_3 зазвичай кристалізується у моноклінній кристалічній системі, хоча в окремих випадках може демонструвати тригональну симетрію. Її структура є досить складною: атоми срібла (Ag) і сурми (Sb) разом із сіркою (S) формують поліедри. Ці поліедричні елементи з'єднуються між собою, створюючи впорядковану кристалічну решітку. Така будова забезпечує мінералу високу стабільність за певних умов температури й тиску.

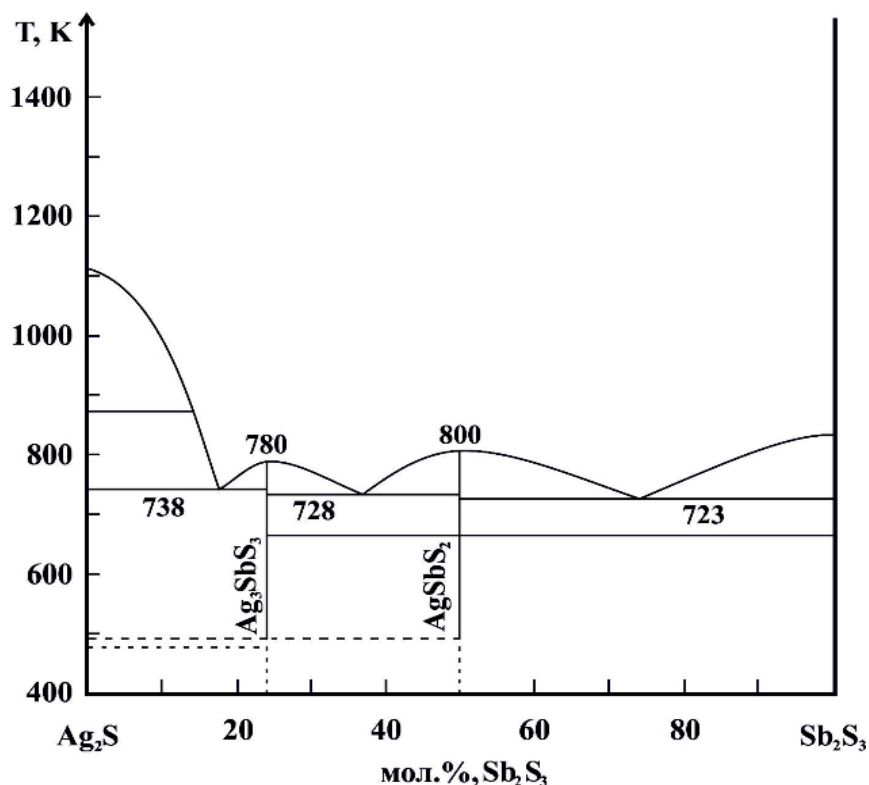


Рис. 1.9. Діаграма стану систем: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$

Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ подані в табл. 1. 2 [32-36].

Кристалографічні характеристики тернарних сполук в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$

Сполука	НТМ- AgSbS_2		ВТМ- AgSbS_2		Ag_5SbS_4		НТМ- Ag_3SbS_3		ВТМ- Ag_3SbS_3	
ПГ	<i>C2</i>		<i>Fm-3m</i>		<i>Cmc2₁</i>		<i>P2₁/c</i>		<i>R3c</i>	
Сингонія	<i>моноклінна</i>		<i>кубічна</i>		<i>орторомб.</i>		<i>моноклінна</i>		<i>тригонал.</i>	
СП	mC32		cF8		oC40		mP28		hR42	
Лінійні параметри, нм	<i>a</i>	1,2824	0,5653		0,7873		0,6840		1,1044	
	<i>b</i>	0,4406	...		1,2467		1,5840		...	
	<i>c</i>	1,3193	...		0,8583		0,6240		0,8729	

1.3.2. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$

У системі $\text{Ag} - \text{Ge} - \text{S}$ було ідентифіковано три тернарні сполуки [37]: Ag_8GeS_6 , Ag_4GeS_4 та Ag_2GeS_3 . Ag_8GeS_6 плавиться конгруентно за температури 1223 К [38-42]. Володіє диморфними властивостями з фазовим переходом при 500 К. Формує евтектику з Ag_2S , яка має координати 7 мол. % GeS_2 та температуру 1081 К. $L \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $L_{e2} \rightleftharpoons \text{Ag}_4\text{GeS}_4 + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $L_{e2} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{GeS}_3 + \text{GeS}_2$. Ag_4GeS_4 є інконгруентною сполукою, що утворюється за перитектичної реакції $L_p + \alpha\text{-Ag}_8\text{GeS}_6 \rightleftharpoons \text{Ag}_4\text{GeS}_4$ при 1013 К. Ag_2GeS_3 плавиться конгруентно при 921 К. Має фазове поліморфне перетворення за 579 К [39]. В системі проходять два евтектичні процеси. Перший взаємодіє при 910 К взаємодії з Ag_4GeS_4 (47 мол. % GeS_2). Другий при 903К у взаємодіє з GeS_2 (68 мол. % GeS_2). Діаграма стану квазібінарної системи представлена на рис. 1.10. Кристалографічні характеристики усіх сполук системи наведені в табл. 1. 3 [38, 43, 44].

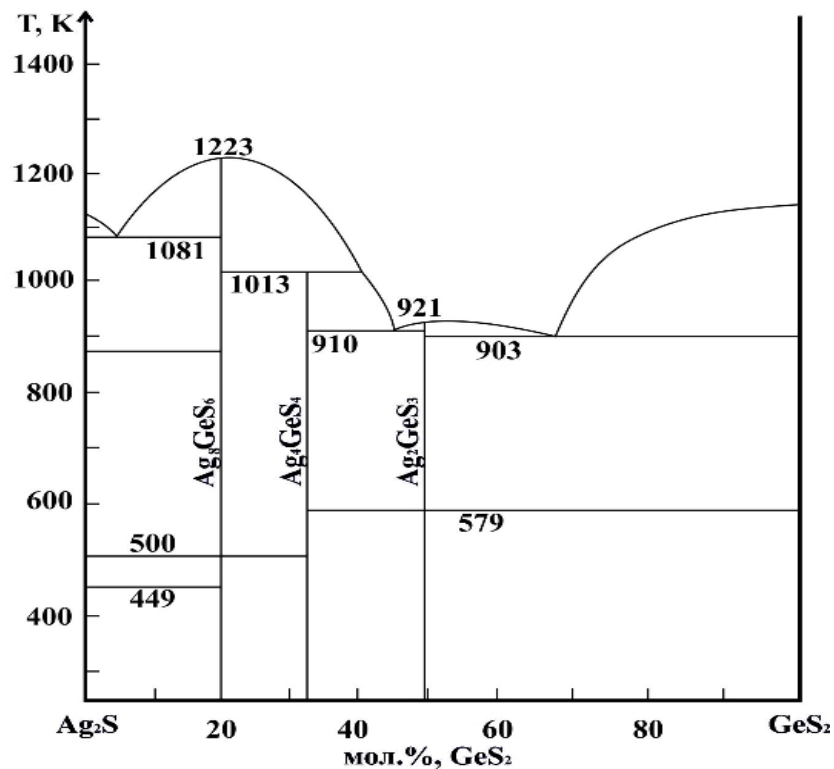


Рис1.10. Діаграма стану системи: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$

Таблиця 1.3.

Кристалографічні характеристики усіх сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$

Сполука		$\text{HTM-Ag}_8\text{GeS}_6$	$\text{VTM-Ag}_8\text{GeS}_6$	Ag_2GeS_3	$\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$	
ПГ		$Pna2_1$	$F-43m$	$Cmc2_1$	Cc	
Сингонія		орторомбічна	кубічна	ромбічна	моноклінна	
СП		$oP60$	$cF60$	$oC24$	$mS220$	
Параметри ґратки	Лінійні, нм	a	1,5149	1,070	1,1790	2,6244
		b	0,7476	...	0,7064	0,6502
		c	1,0589	...	0,6338	2,5083
Кутові		$\beta=109,9^\circ$	

1.3.3. Система $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$

Взаємодія компонентів в системі $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ згідно [45] досліджена в неповному концентраційному інтервалі (0-68,28 мол. % GeS_2). В цій роботі діаграма стану системи не побудована. Відомо, що зразки з вмістом менше 42

мол. % GeS_2 , дають криві охолодження з чіткими та відтворюваними тепловими ефектами; зразки до 32 мол. % GeS_2 є кристалічними, при цьому в інтервалі 9,87- 18,63 мол. % GeS_2 ідентифіковано його склоподібну фазу; в межах 32- 42 мол. % германій (IV) сульфїду отримують скло кристали, при вмісті більше 42 мол. % GeS_2 – стекла.

Фазові рівноваги на квазібінарному перерізі Sb_2S_3 – GeS_2 потрійної системи $\text{Sb} - \text{Ge} - \text{S}$ були досліджені за допомогою методів рентгенофазового аналізу (РФА) та диференційного термічного аналізу (ДТА) у роботі [46]. Діаграма стану цієї системи належить до евтектичного типу (рис. 1.11).

На діаграмі зображено дві лінії ліквідусу: кристалізація β -твердого розчину на основі Sb_2S_3 , інша — кристалізації GeS_2 . Ці лінії перетинаються в евтектичній точці, яка має температуру 747 К і склад 35 мол. % GeS_2 .

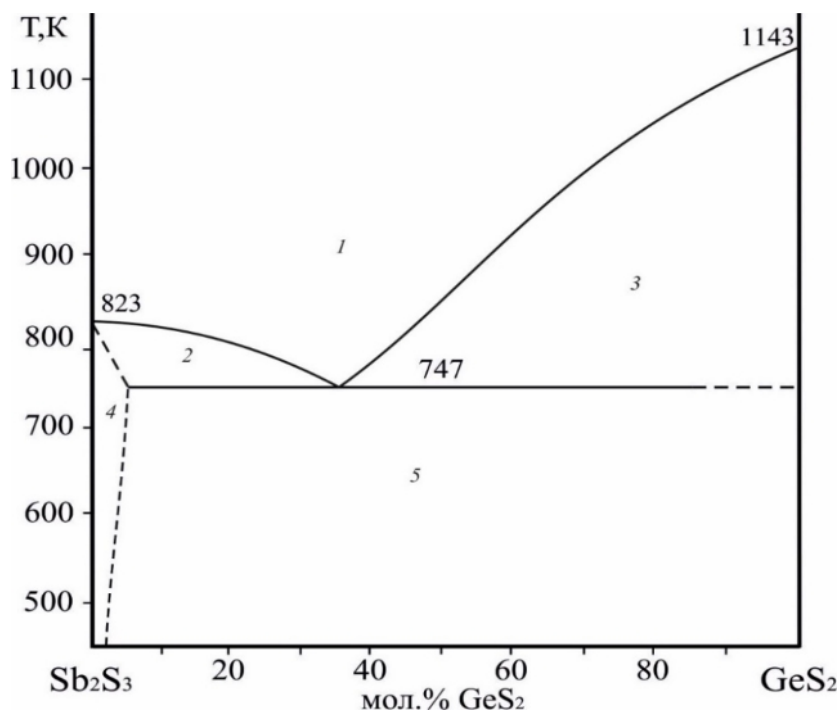


Рис. 1.11. Фазова діаграма стану системи Sb_2S_3 – GeS_2
(1–L; 2–L+ β ; 3–L+ GeS_2 ; 4– β ; 5– β + GeS_2)

1.3.4. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ по перерізу $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ досліджені авторами [47], що узгоджуються між собою. Встановлено, що ця система є квазібінарним перерізом квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ і відносяться до евтектичного типу (нонваріантний процес $L \leftrightarrow \beta' + \alpha$; V тип діаграм стану за Розебомом). В системі утворюються граничні тверді розчини на основі Sb_2S_3 (α) та на основі НТ- та ВТ-модифікацій Ag_2GeS_3 β , β' . Згідно [46] (рис. 1.12.) криві первинних кристалізацій вихідних компонентів (ліквідус) перетинаються в евтектичній точці з координатами 60 мол. % Ag_2GeS_3 при 750 К.

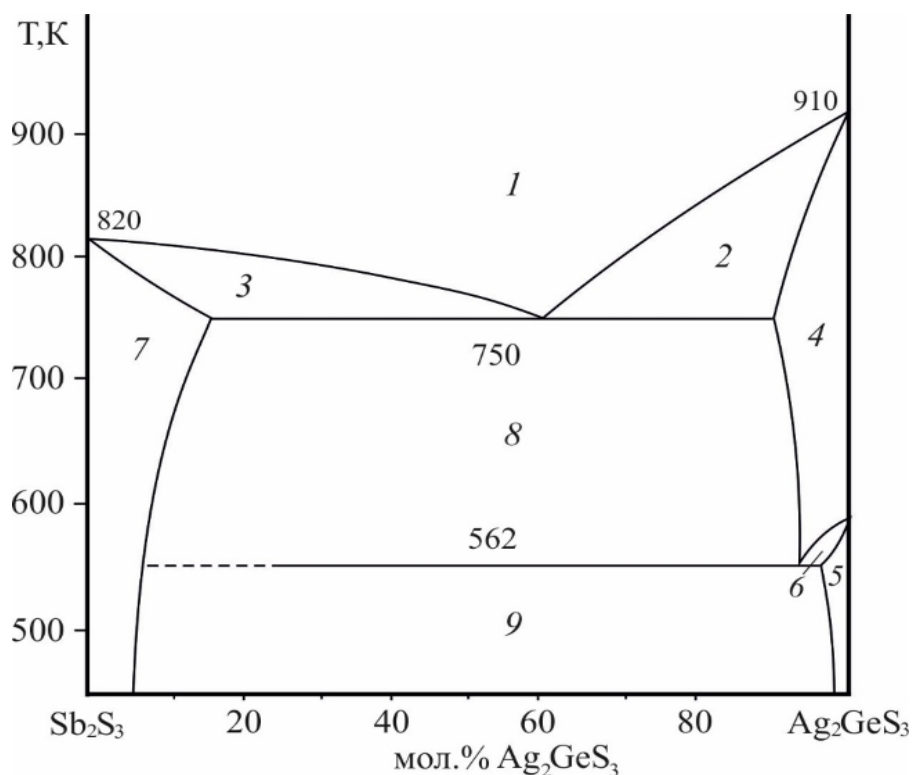


Рис. 1.12. Діаграма стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$

(1 – L; 2 – $L + \beta'$; 3 – $L + \alpha$; 4 – β' ; 5 – β ; 6 – $\beta + \beta'$; 7 – α ; 8 – $\alpha + \beta'$; 9 – $\alpha + \beta$)

Нижче температури евтектичного перетворення (750 К) у твердому стані відбувається евтектоїдний нонваріантний процес на основі поліморфного

перетворення Ag_2GeS_3 при 562 К. При температурі евтектичного перетворення граничні тверді розчини на основі ВТ-модифікації халькогеніду срібла досягає 8 мол. % Sb_2S_3 , на основі стибій (III) сульфідру – 16 мол. % Ag_2GeS_3 . З пониженням температури граничні тверді розчини на основі низькотемпературної модифікації Ag_2GeS_3 є незначними, а Sb_2S_3 не перевищує 5 мол. %.

В рівновазі за наведених умов синтезу перебувають тверді розчини на основі вихідних сполук Sb_2S_3 (ПГ $Pnma$) та Ag_2GeS_3 (ПГ $Cmc21$) орторомбічних сингоній.

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

В роботі [46] побудовано за результатами рентгенофазового та мікроструктурного методів аналізу ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К (рис. 1.13).

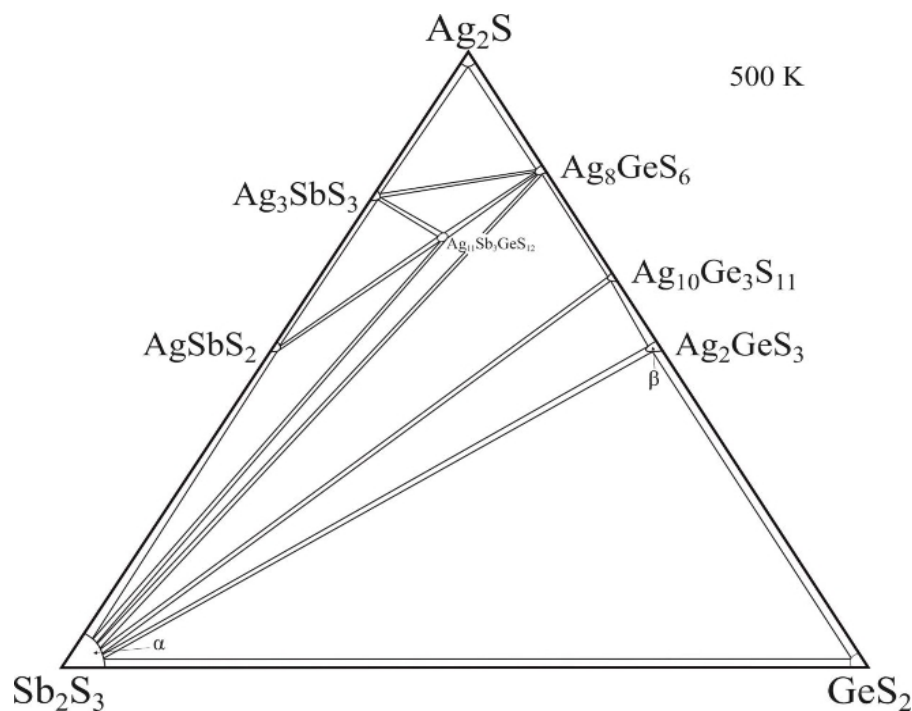


Рис. 1.13. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

Встановлено, що 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 в кожній системі, утворюється тетрарна тіосіль складу $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$. Між 8 однофазними полями: Ag_2S , α (твердий розчин на основі Sb_2S_3), GeS_2 , Ag_3SbS_3 , AgSbS_2 , Ag_8GeS_6 , $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, β (твердий розчин на основі Ag_2GeS_3), $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ знаходяться 16 двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на 8 трифазних областей: $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\alpha - \text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\alpha - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\alpha - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$, $\alpha - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \beta$, $\alpha - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

У першому розділі було проведено детальний огляд літературних даних щодо характеристик вихідних речовин та взаємодій у відповідних системах.

Представлено фізико-хімічні властивості простих речовин: срібла, сурми, германію та сірки, що використовувалися для отримання зразків експерименту. Встановлено, що ці елементи формують широкий спектр сульфідних сполук, які мають важливе практичне значення в оптоелектроніці, напівпровідниковій техніці та інших галузях.

Охарактеризовано подвійні системи $\text{Ag} - \text{S}$, $\text{Sb} - \text{S}$ та $\text{Ge} - \text{S}$. Особливу увагу приділено фазовим рівновагам і реакціям між компонентами. Встановлено, що в кожній із систем утворюються стійкі сульфідні сполуки, які беруть участь у квазібінарних і трикомпонентних взаємодіях.

Розглянуто взаємодії у квазібінарних перерізах $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ і $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Встановлено основні типи фазових рівноваг, утворення твердих розчинів і фаз, що впливають на загальну поведінку трикомпонентної системи.

Проаналізовано дані щодо побудованих діаграми стану системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ та ізотермічного перерізу трикомпонентної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при температурі 500 К. Це дозволяє зрозуміти фазовий склад і розподіл фаз у досліджуваній області.

Таким чином, проведений літературний огляд дає уявлення про властивості компонентів, їх взаємодії та фазові рівноваги в подвійних, квазіподвійних і досліджуваній квазіпотрійній системах. Ці дані слугують основою для подальшого експериментального дослідження фазових діаграм і властивостей системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРЕМЕНТУ

При вивченні взаємодій в системі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ використовували як наявні зразки, так і додатково синтезовані, відповідно до методики, викладеної в роботі [46]. Дослідження отриманих сполук та сплавів провели рентгенофазовим (РФА) та диференціально-термічним (ДТА) аналізами.

2.1. Характеристика вихідних речовин та методу синтезу

Для синтезу зразків використовували прості речовини особливої чистоти: срібло (Ag; 99,99 мас. %); германій (Ge; ГМО-1); стибій (Sb; 99,998 мас. %) та сірку (S; ОСЧ 14 - 4).

Зважування розрахованих кількостей вихідних речовин (див. Додаток Б) проводили на терезах ВЛА-200 з точністю до $\pm 0,00005$ г. Загальна маса шихти становила 1,5 г. Для синтезу використовували контейнери, які були виготовлені з кварцових трубок діаметром 8 мм і товщиною стінки 1,5 мм. Шихту поміщали у кварцові ампули за допомогою калькової лійки для запобігання запилення верхньої частини контейнера. Їх вакуумували до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па та запаювали на киснево-газовому пальнику.

Синтез полікристалічних зразків проводили прямим однотемпературним високотемпературним методом шляхом ступінчастого нагрівання (через присутність вільної сірки) в електричній муфельній печі МП-60 із програмованим мікропроцесорним керуванням регулятором температури ПР-04 із зупинками від 670 К через кожні 100 град зі швидкістю 20 К/год. Максимальна температура складала 1220 К. Після 6 год витримки, температуру поступово знижували (~ 10 К/год) до 500 К. При цій температурі проводився відпал зразків протягом 500 год, далі сплави охолоджували в режимі виключеної печі.

2.2. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенівські структурні методи аналізу — це сукупність методів, які дозволяють досліджувати структуру речовин шляхом аналізу просторового розподілу та інтенсивності рентгенівського випромінювання, що розсіюється на досліджуваному зразку. Рентгенівські промені представляють собою електромагнітне іонізуюче випромінювання, спектральний діапазон якого лежить між гамма-променями та ультрафіолетом, з довжинами хвиль у межах 10^{-12} - 10^{-5} см.

Рентгеноструктурний аналіз є одним із дифракційних методів дослідження, нарівні з нейтронографією та електроннографією. Його принцип заснований на взаємодії рентгенівського випромінювання з електронами речовини, що призводить до виникнення дифракції.

Під дифракцією рентгенівських променів розуміють розсіювання цих променів кристалічними структурами (або молекулами рідин чи газів), у результаті чого початковий пучок випромінювання породжує вторинні промені тієї ж довжини хвилі. Поява таких променів відбувається через взаємодію первинного рентгенівського випромінювання з електронами речовини. Напрямок і сила вторинного випромінювання залежать від особливостей будови аналізованого об'єкта [48].

Дифракційний малюнок визначається довжиною хвилі рентгенівських променів, які використовуються, та структурою об'єкта. Для вивчення атомної будови найчастіше застосовують випромінювання з довжиною хвилі ≈ 1 Å, що спів мірно з розмірами атомів. Завдяки рентгеноструктурному аналізу досліджують широкий спектр матеріалів: метали, сплави, мінерали, органічні та неорганічні сполуки, полімери, аморфні речовини, рідини, гази, а також великі молекули, наприклад білки та нуклеїнові кислоти.

Метод найефективніше застосовують для визначення атомної будови кристалів, оскільки їхня чітка періодична структура створює природну дифракційну ґратку для рентгенівських променів [49].

Найбільш чітко дифракція рентгенівських променів виражена на монокристалах. Оскільки довжина хвилі рентгенівського випромінювання наближена до міжатомних відстаней у твердих тілах ($\sim 10^{-10}$ м), кристал є природною тривимірною дифракційною решіткою для рентгенівських променів. Для виникнення дифракції необхідно, щоб різниця ходу між паралельними променями, розсіяними атомами, які відповідають сусіднім вузлам кристалічної решітки, дорівнювала б цілому числу довжин хвиль. Якщо на таку тривимірну структуру падає первинне рентгенівське випромінювання з довжиною хвилі λ , яке утворює кути $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ з головними осями кристалу, то напрямки дифракційних максимумів інтенсивності розсіяного випромінювання відносно тих же осей кристалу будуть задовольняти такі три умови:

$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda,$$

$$b(\cos \beta - \cos \beta_0) = k\lambda,$$

$$c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l\lambda,$$

де a, b, c — періоди кристалічної решітки за її трьома головними осями; α, β, γ — кути, утворені розсіяними променями з тими ж осями кристалу; h, k, l — цілі числа (0, 1, 2, 3, ...), що називаються кристалографічними індексами, або індексами Міллера. Ці співвідношення називаються умовами або *рівняннями Лауе*, які є кількісною основою одного з методів дослідження структури монокристалів — методу Лауе (відповідні рентгенограми називаються лауеграмами). Як показали незалежно Г. Вульф і У. Брегг, рівняння Лауе дозволяють інтерпретувати вторинний дифракційний пучок рентгенівських променів як відбиття від певної системи паралельних внутрішньокристалічних площин з індексами (h, k, l) . Умова, що визначає можливі напрямки цих відбиттів, називається рівнянням *Вульфа — Брегга*:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda,$$

де d_{hkl} — міжплощинні відстані в кристалічній решітці; θ — кут між падаючим на кристал рентгенівським променем і відповідною системою атомних площин (кут ковзання); $n = 1, 2, 3, \dots$ — порядок відбиття.

Оскільки довжина хвилі рентгенівського випромінювання λ звичайно відома, а кут θ (його ще називають бреггівським) можна виміряти експериментально, це рівняння дозволяє визначити міжплощинні відстані d_{hkl} і, отже, сталі кристалічної решітки a, b, c — однозначні характеристики досліджуваної речовини, що й дозволяє її ідентифікувати.

Для дослідження структури полікристалів використовується метод Дебая — Шерера, також заснований на дифракції рентгенівських променів на кристалітах. Оскільки умова Вульфа — Брегга в полікристалах може одночасно виконуватися для множин сімейств кристалографічних площин з індексами (h, k, l) , рентгенограма полікристалу (дебаєграма), на відміну від лауєграми, являє собою систему концентричних кілець. Кожне кільце складається з відбиттів від певної системи атомних площин (h, k, l) , хаотично зорієнтованих у просторі кристалітів. Дебаєграми, як і лауєграми різноманітних речовин, характерні для кожної кристалічної структури, що також дозволяє ідентифікувати речовини. Крім того, метод Дебая — Шерера застосовується для фазового аналізу речовин, для встановлення розмірів і просторової орієнтації кристалітів, розмірів і форми елементарної кристалічної комірки [50].

Основні принципи РФА:

дифракційна картина для кожної кристалічної речовини є унікальною;

кожна кристалічна фаза має постійний дифракційний спектр, що характеризується певними міжплощинними відстанями $d(hkl)$ і інтенсивностями ліній $I(hkl)$, притаманними тільки цій фазі;

дифракційний спектр суміші фаз є накладанням спектрів окремих фаз.

За дифракційною картиною можна кількісно оцінити співвідношення кристалічних фаз у зразку, оскільки інтенсивність дифракційних ліній пропорційна кількості цих фаз у досліджуваній суміші.

Дослідження проводили за допомогою дифрактометра ДРОН 4-13 із використанням $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінювання. Вимірювання здійснювали в діапазоні кутів $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ із кроком $0,05^\circ$ та експозицією 3 сек. Для приготування зразків для зйомки речовину старанно розтирали в агатовій ступці до дрібнодисперсного стану. Змастивши гліцерином круглу скляну кювету, наносили порошок таким чином, щоб поверхня зразка була рівною і співпадала з верхнім краєм кювети.



Дифрактометр ДРОН 4-13
в рентгенівській лабораторії
факультету хімії та екології

Для проведення фазового аналізу використовували пакет програм FullProf [51]. Для встановлення фазових рівноваг отримані порошкограми зразків порівнювали між собою, з еталонними та теоретично розрахованими дифрактограмами бінарних та тернарних сполук. По дифрактограмах, одержаних у кроковому режимі зйомки, також уточнювали параметри елементарної комірки та координати атомів. Для встановлення параметрів елементарних ґраток користувалися програмою PDWin-2 [52].

2.3. Диференційно термічний аналіз

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) — фізико-хімічний метод аналізу теплових ефектів, фазових переходів і хімічних реакцій, які відбуваються в речовині при зміні її температури. Всі фазові перетворення відображаються у вигляді термічних ефектів на кривих охолодження або нагрівання зразка — залежності температури від часу — термограмі. Кількість

тепла для будь-якої хімічної реакції (екзотермічної або ендотермічної) пропорційна масі речовини, що прореагувала [53].

При зйомці зразок нагрівається або охолоджується і з певною швидкістю. При цьому автоматично реєструється різниця між температурами перетворень у досліджуваному та еталонному зразках, що не зазнає жодних змін у заданому температурному інтервалі. Цей метод використовується для фіксації фазових перетворень у зразку та аналізу їх параметрів.

ДТА є одним із найбільш популярних методів термічного аналізу через великий обсяг інформації, яку можна отримати.

Як еталонний зразок застосовують інертну речовину, що має теплоємність і теплопровідність, подібні до досліджуваного зразка, і не зазнає жодних структурних або фазових змін у досліджуваному температурному діапазоні (в нашому випадку Al_2O_3), Різниця температур між досліджуваним зразком і еталонном, що виникає при їх одночасному нагріванні або охолодженні, пов'язана з ендо- або екзотермічними процесами в досліджуваному матеріалі [46].

За допомогою диференціально-термічного аналізу можна визначити:

- наявність або відсутність фазових перетворень;
- температуру початку та закінчення будь-якого процесу, що супроводжується зміною енергетичного балансу в системі;
- характер перебігу процесу з плином часу;
- зміщення певного ефекту під впливом зовнішніх чинників (тиск, зміна складу навколишнього середовища).

Цей метод широко застосовується для вивчення фармацевтичних препаратів, харчових продуктів, біологічних речовин, а також органічних та неорганічних матеріалів. ДТА дозволяє вимірювати такі параметри, як

температура утворення скла, температура кристалізації, температура плавлення та температура сублімації.

Диференційно-термічний аналіз (ДТА) проводили на установці, яка складалася з печі із регульованим нагрівом «Термодент-03» фірми НТФ Прогрет, блоку підсилення сигналу термопар (Pt/Pt-Rh термопара). Розтерті в порошок зразки масою 0,75 г завантажували у контейнери, які вакуумували до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па та запаювали. Як еталон використовували попередньо прожарений Al_2O_3 .

Реперами були In, Sn, Bi, Cd, Zn, Te, Sb, Ag, Cu (чистотою не менше 99,99 ат. %) та NaCl. Рівномірне нагрівання печі здійснювалося програмним управлінням зі швидкістю 10 К/хв, охолодження – в інерційному режимі.



Піч «Термодент-03»
лабораторії факультету хімії
та екології

Максимальна температура нагріву становила не більше 1200 К.

Застосування цих методів дозволило проаналізувати структуру та термічні характеристики сполук та сплавів системи $Ag_2S-Sb_2S_3-GeS_2$ і дозволило побудувати певні політермічні перерізи та поверхні ліквідуса чотирьох підсистем даної квазіпотрійної системи.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

У процесі дослідження системи $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ було проведено синтез зразків із використанням високочистих вихідних речовин (Ag, Ge, Sb, S) шляхом високотемпературного методу.

Для аналізу отриманих сполук було застосовано два основних методи. РФА (ДРОН 4-13, $Cu_{K\alpha}$ -випромінювання): забезпечив ідентифікацію

кристалічних фаз у зразках шляхом аналізу дифракційних картин. Використання дифрактометра ДРОН 4-13 із програмним забезпеченням FullProf дозволило уточнити параметри елементарних ґраток і встановити фазовий склад досліджуваних зразків. ДТА (Термодент-03): дозволив зафіксувати фазові перетворення, визначити температури їх початку та завершення, а також оцінити енергетичні параметри реакцій і процесів, що супроводжують зміну стану досліджуваних зразків.

Отримані результати дозволять додатково проаналізувати рівноваги у системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$: уточнити ізотермічний переріз при 500 К; побудувати деякі політермічні перерізи (напр. $\text{Ag}_3\text{SbS}_3(\text{AgSbS}_2) - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$) та спроектувати проекції поверхонь ліквідуса для кількох підсистем.

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. УТОЧНЕНИЙ ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ СИСТЕМИ $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ПРИ 500 К

Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К був уточнений в порівнянні з результатами роботи [46] в частині $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$. Встановлено за результатами РФА, що в досліджуваній системі утворюється ще одна сполука складу $\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$ при перетині двох перерізів $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ та $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$. Уточнений ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ наведено на рис. 3.1.

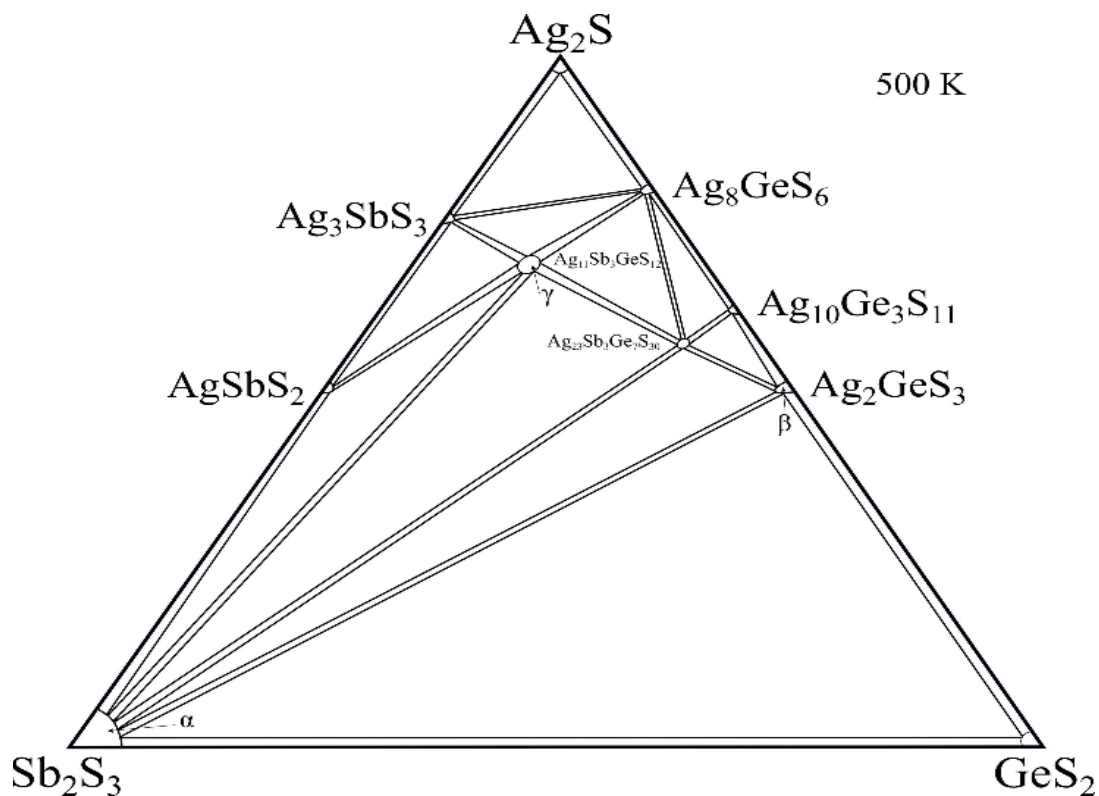


Рис. 3.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К

При 500 К в даній системі наявні 10 сполук, між якими утворюються 18 двофазних рівноваг (8 – по бічним сторонам, 10 – в середині системи) та 10 трифазних полів.

3.2. ПОЛІТЕРМІЧНІ ПЕРЕРІЗИ

3.2.1. Система $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

Система $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ квазібінарна, евтектичного типу (рис 3.2).

Солідус представлений евтектичним процесом $L \Leftrightarrow \gamma(\text{Ag}_3\text{SbS}_3) + \sigma(\text{Ag}_8\text{GeS}_6)$ з координатами евтектичної точки: 18 мол. % Ag_8GeS_6 при 763 К. При евтектичній температурі розчинність складає 10 і 22 мол. % відповідно.

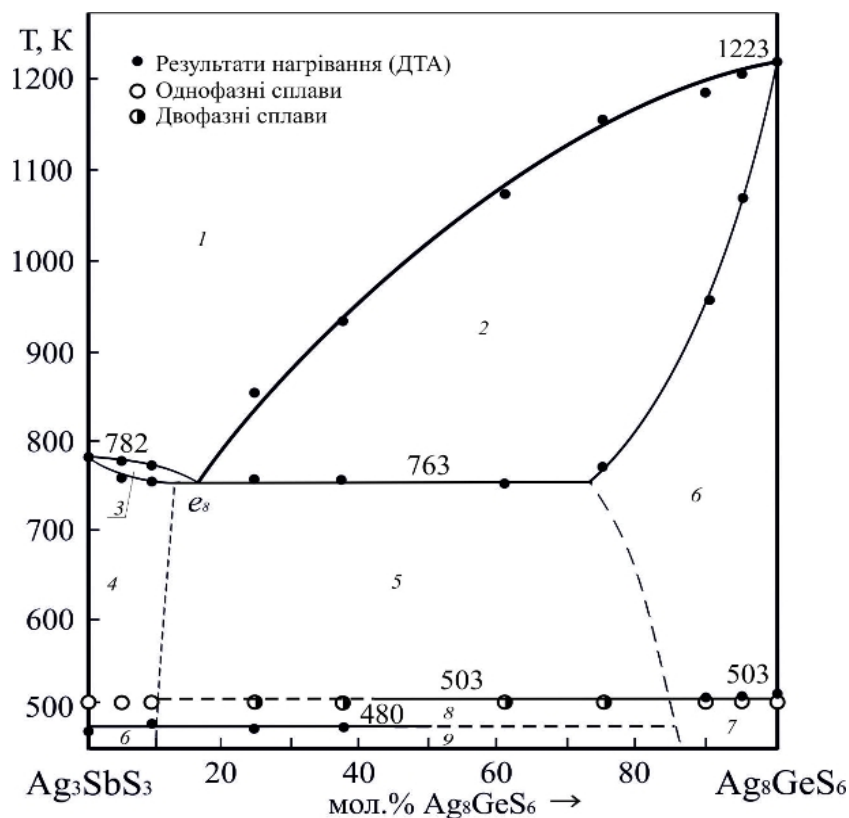


Рис 3.2. Діаграма стану $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

(1 – L, 2 – L + σ' , 3 – L + γ , 4 – γ' , 5 – $\gamma' + \sigma'$, 6 – σ' , 7 – σ , 8 – $\gamma' + \sigma$, 9 – $\gamma + \sigma$, 10 – γ)

В рівновазі при 500 К перебувають тверді розчини на основі ВТМ сполуки Ag_3SbS_3 тригональної (ПГ $R\bar{3}c$) та НТМ Ag_8GeS_6 орторомбічної (ПГ $Pna2_1$) сингоній (рис 3.3). Твердофазний перехід сполук відбувається при температурах близьких до 500 К (480, 503 К відповідно).

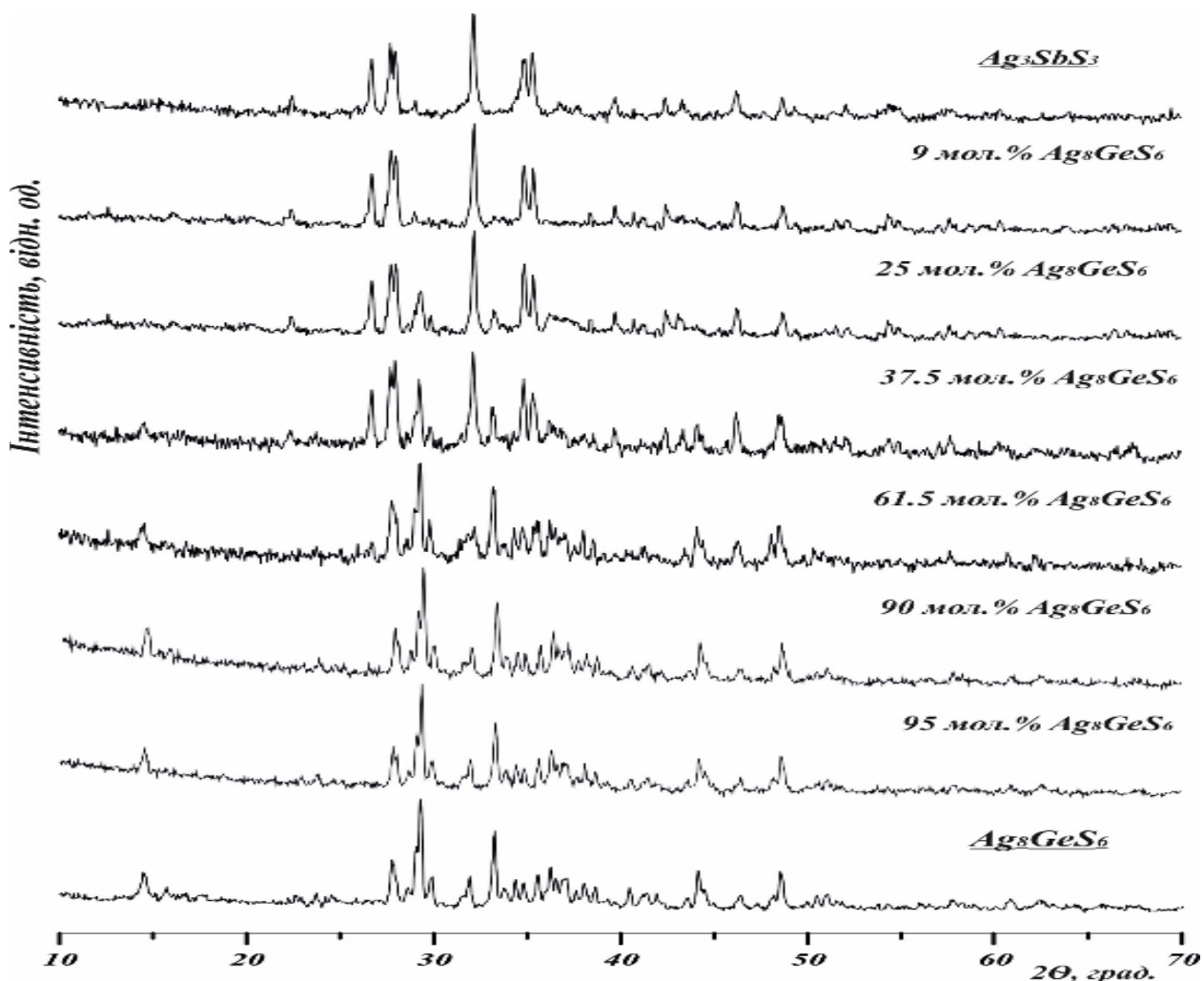


Рис.3.3. Дифрактограми зразків системи $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

3.2.2. Система $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$

В системі $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ утворюється дві конгруентні сполуки (25 мол. % Ag_2GeS_3 та 75 мол. % Ag_2GeS_3 відповідно) (рис. 3.4). $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ та $\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$ при температурах 1047 К та 1077 К. $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ має два

поліморфні перетворення при 527 та 605 К; $\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$ має поліморфне перетворення при 579 К, яке виходить на поверхню ліквідусу при 880 К. При 12 мол. % Ag_2GeS_3 і 681 К, 35 мол. % і 990 К та 93 мол.% Ag_3SbS_3 і 843 К проходять евтектичні процеси $L \Leftrightarrow \text{Ag}_3\text{SbS}_3 + \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$; $L \Leftrightarrow \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12} + \text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$; $L \Leftrightarrow \text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30} + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ відповідно.

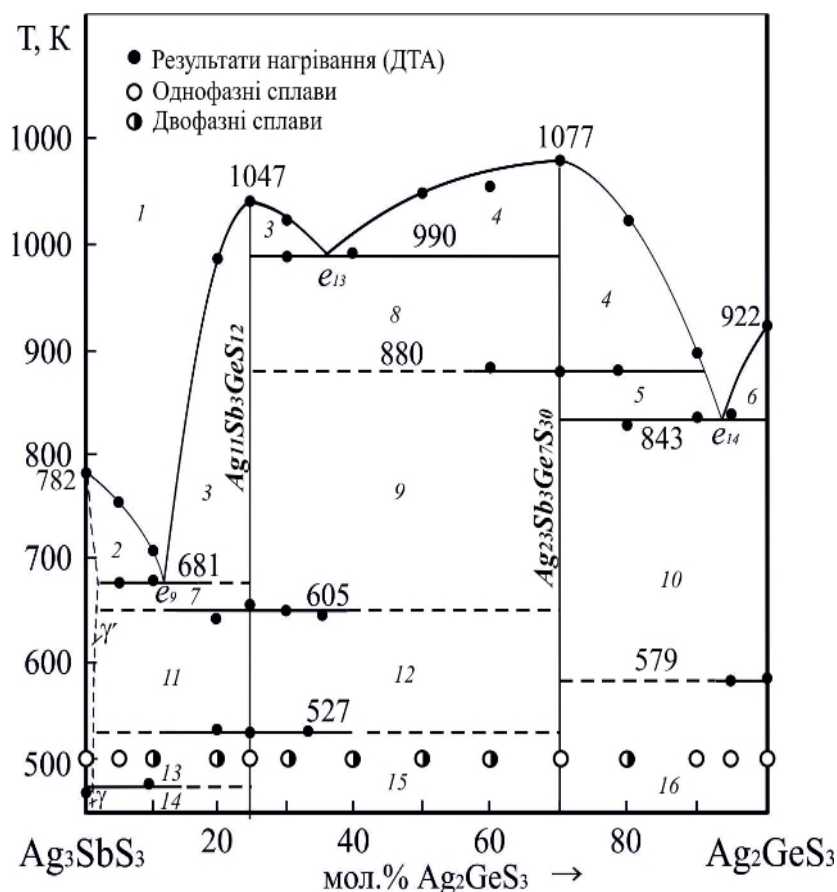


Рис. 3.4. Діаграма системи $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$

(1 – L, 2 – $L+\gamma'$, 3 – $L+\text{BT}(2)\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, 4 – $L+\text{BTA}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$, 5 – $L+\text{HTA}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$, 6 – $L+\text{BTA}_2\text{GeS}_3$, 7 – $\gamma'+\text{BTA}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, 8 – $\text{BT}(2)\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}+\text{BTA}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$, 9 – $\text{BT}(2)\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}+\text{HTA}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$, 10 – γ' , 11 – $\text{BT}(1)\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, 12 – $\text{BT}(1)\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}+\text{HTA}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$, 13 – $\gamma'+\text{HTA}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, 14 – γ , 15 – $\text{HTA}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}+\text{HTA}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$, 16 – $\text{HTA}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}+\text{HT Ag}_2\text{GeS}_3$)

Типові порошкограми зразків системи наведено на рис. 3.5. На складах відповідних сполук чітко видно нові сигнали. Зразки між сполуками є двофазними.

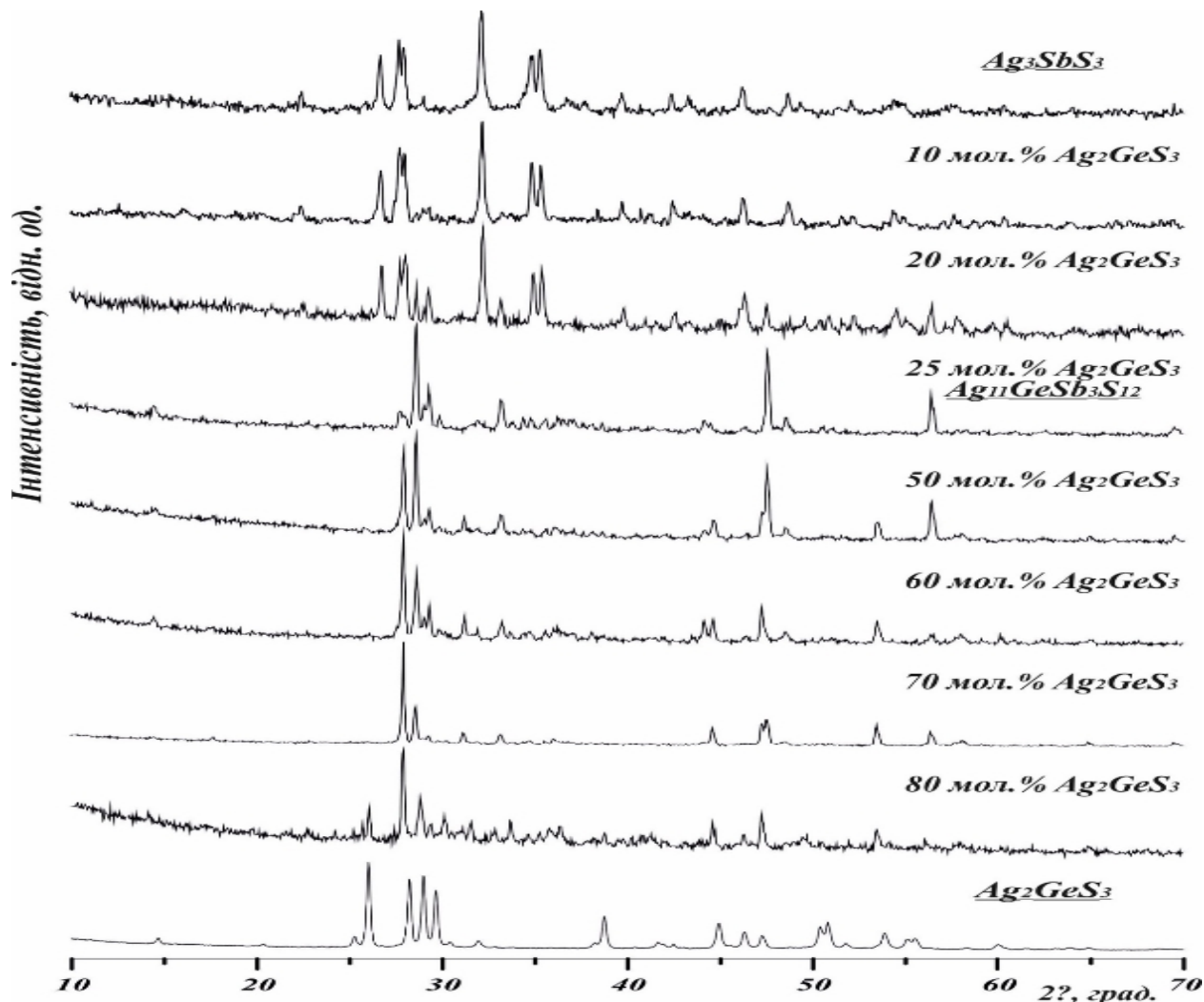


Рис.3.5. Дифрактограми зразків системи $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$

3.2.3. Система $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

На переріз $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ як і в попередньому випадку, утворюється $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, що плавиться конгруентно при 1047 К. В системі проходять два евтектичні процеси при 7 мол. % Ag_8GeS_6 і 780 К та при 33 мол. % Ag_8GeS_6 і 997 К $L \Leftrightarrow \text{AgSbS}_2 + \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$; $L \Leftrightarrow \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12} + \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ відповідно. При

температурі відпалу (500 К) σ' -твердий розчин на основі вихідної сполуки ВТМ Ag_8GeS_6 кристалізується в кубічній (ПГ $F43m$) структурі, а на основі НТМ – в орторомбічній (ПГ $Pna2_1$) (рис. 3.6).

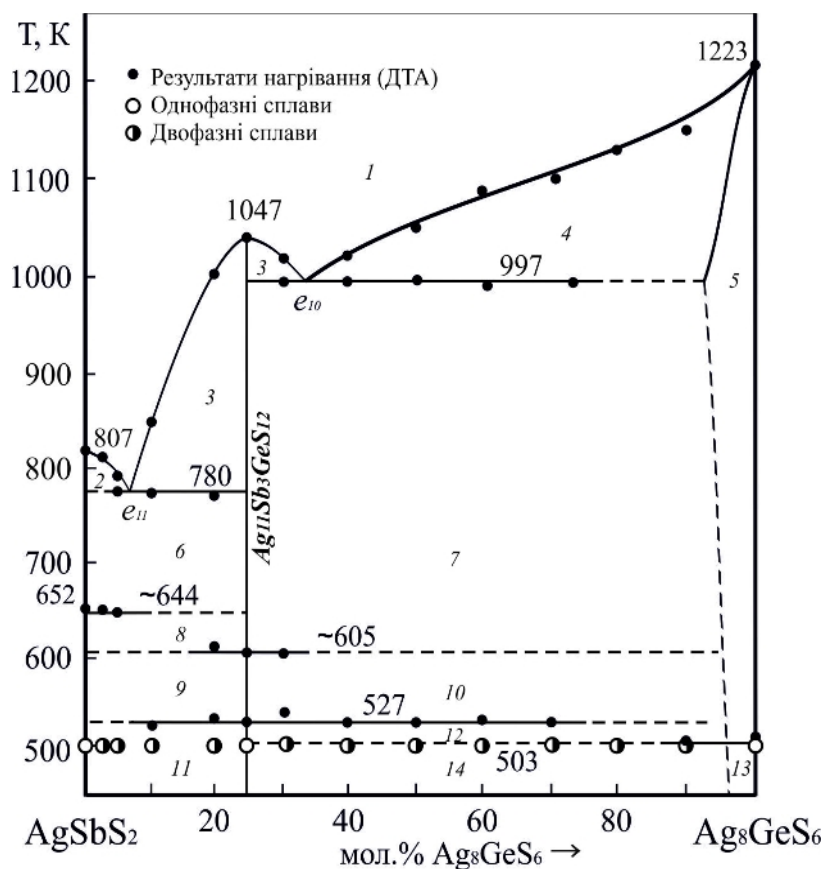


Рис. 3.6. Діаграма системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

(1 – L, 2 – L+ AgSbS_2 , 3 – L+BT(2) $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, 4 – L+ σ' , 5 – σ' , 6 – AgSbS_2 +BT(2) $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, 7 – BT(2) $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ + σ' , 8 – AgSbS_2 +BT(2) $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, 9 – AgSbS_2 + BT(1) $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, 10 – BT(1) $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ + σ' , 11 – AgSbS_2 +НТ $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, 12 – НТ $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ + σ' , 13 – НТ $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ + σ , 14 – σ)

На дифрактограмі представлений на рис. 3.7 видно утворення нової сполуки $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ при 25 мол. % Ag_8GeS_6 ; між вихідними та тетраарною сполукою $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ зразки двофазні. ВТМ- Ag_8GeS_6 незважаючи на умови відпалу переходить в НТМ- Ag_8GeS_6 і демонструє орторомбічну сингонію (ПГ $Pna2_1$).

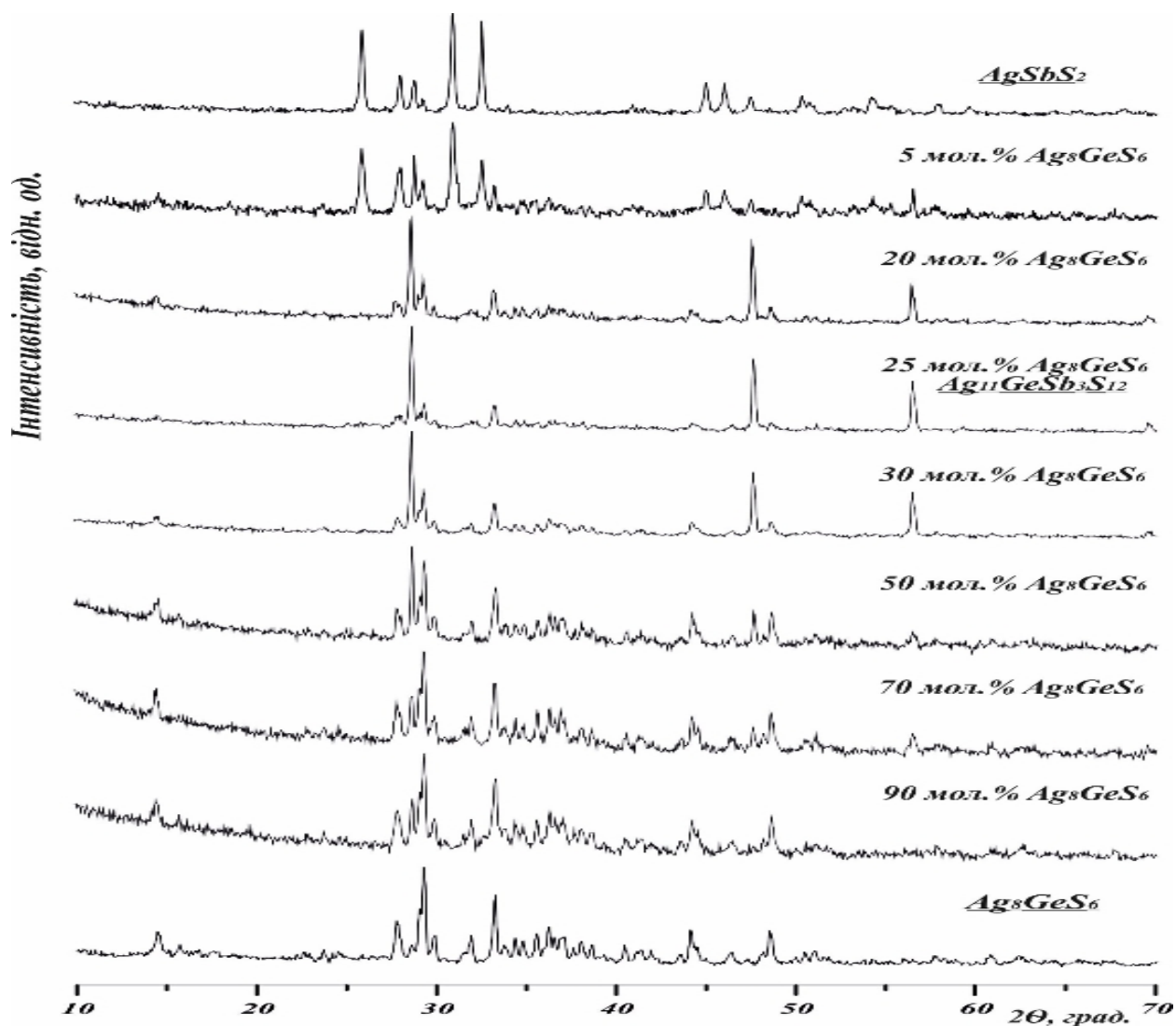


Рис.3.7. Дифрактограми зразків системи $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

3.2.4. Система $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$

Фазові рівноваги у квазібінарній системі $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ представлені на рис. 3.8. Дослідження проводили методами РФА та ДТА. Діаграма стану $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ евтектичного типу. Ліквідус складається з двох ділянок, які відповідають кристалізації α -твердого розчину на основі Sb_2S_3 та кристалізації тетраарної сполуки $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$. Евтектика плавиться при 770 К

і складі 40 мол. % $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$. Дифрактограма зразків системи наведена на рис. 3.9.

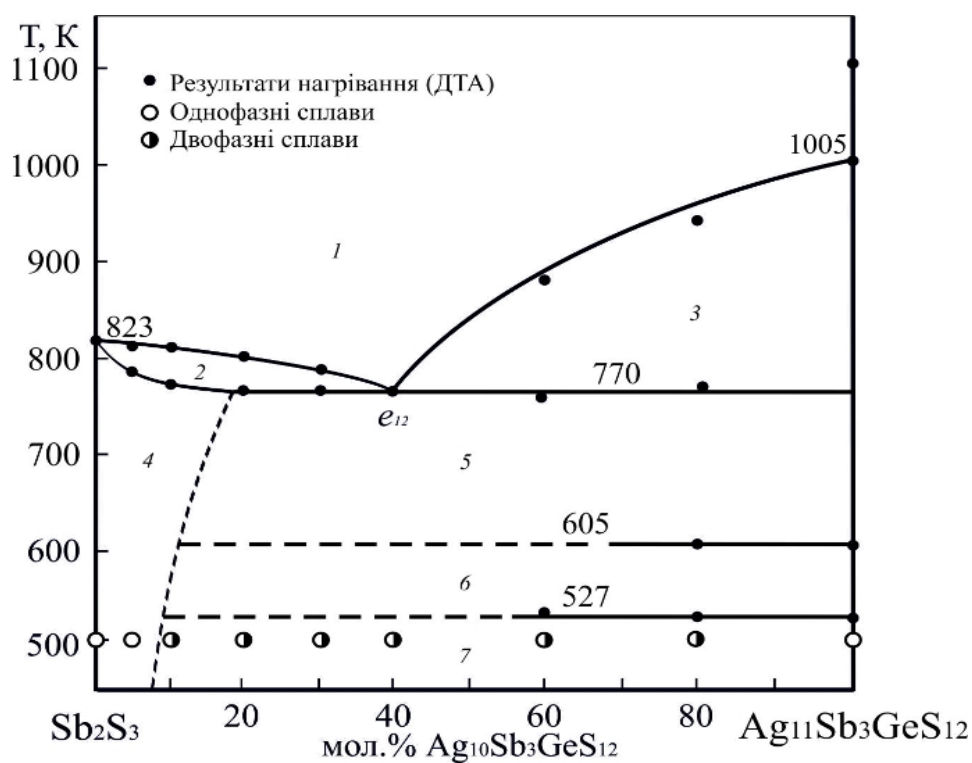


Рис. 3.8. Діаграма системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$

(1 – L, 2 – L+ α , 3 – L+BT(2) $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, 4 – α , 5 – α +BT(2) $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, 6 – α +BT(1) $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, 7 – α +HT $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$)

На основі Sb_2S_3 існує α -твердий розчин; розчинність при евтектичній температурі приблизно 18 мол. %, а при температурі відпалу приблизно 8 мол. %

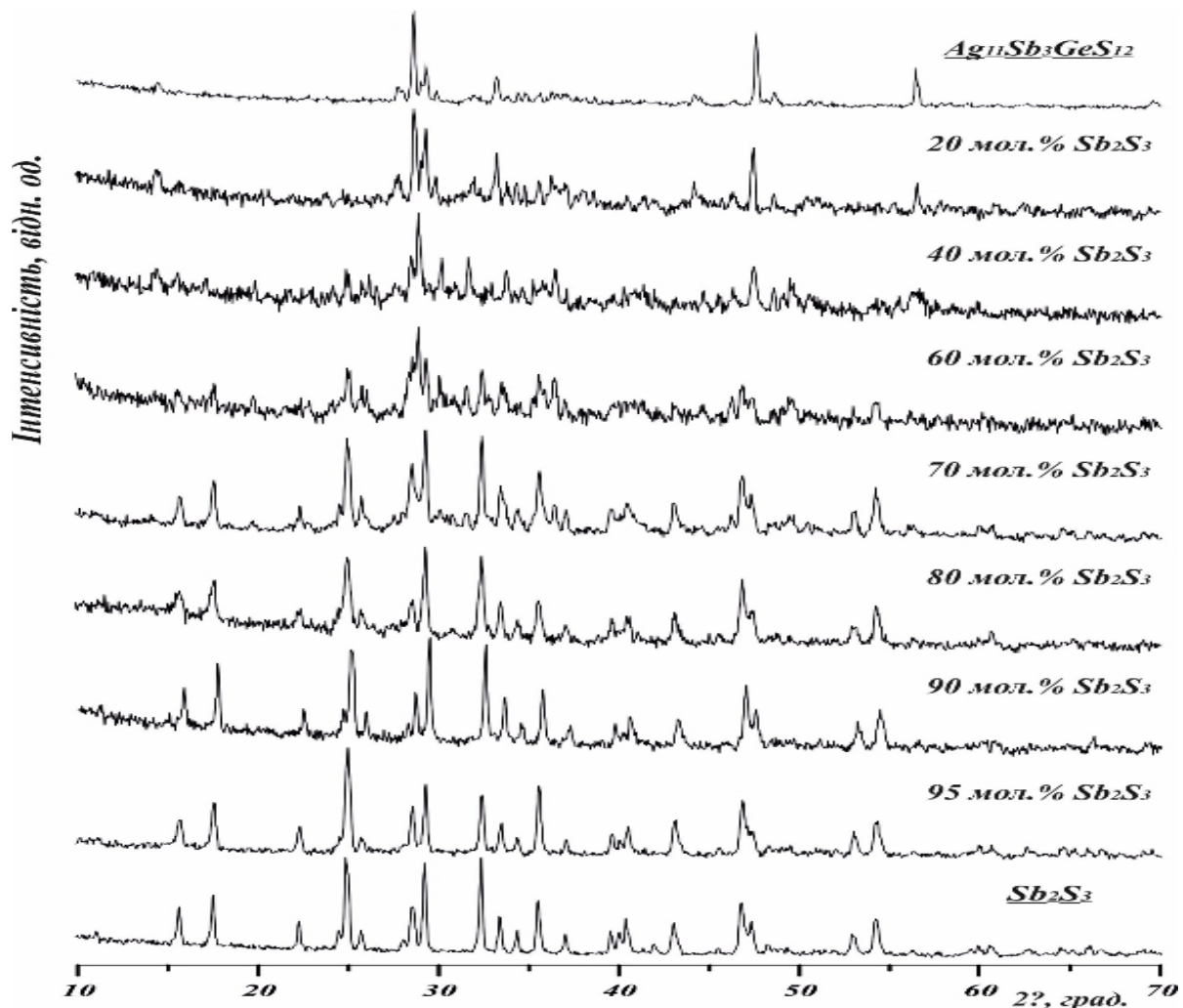


Рис.3.9. Дифрактограми зразків системи Sb_2S_3 – $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$

3.3. ПРОЕКЦІЇ ПОВЕРХОНЬ ЛІКВІДУСУ

Для побудови проєкцій поверхонь ліквідусів використовувалися літературні дані по системах: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [29], $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ [37], $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ [47], $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ [45], побудовані чотири діаграми стану по підсистемах $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ та експериментальні дані ДТА по чотирьох зразках в середині підсистем.

Систему $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ поділили (тріангулювали) на декілька підсистем, для яких спроектували поверхні ліквідусу. У всіх підсистемах

відбувається евтектичний процес за рахунок евтектичних взаємодій на обмежуючих.

Підсистема $Ag_2S - Ag_3SbS_3 - Ag_8GeS_6$. В цій підсистемі згідно даних [26- 30] побудованої експериментально системи $Ag_3SbS_3 - Ag_8GeS_6$ та чотирма додатково синтезованими зразками виявлено два нонваріантні процеси P_1 та E_1 (рис. 3.10).

Перитектичний процес, що демонструє перехід ВТМ у НТМ Ag_8GeS_6 , описується реакцією $L_{P1} + BTM-Ag_2S \leftrightarrow HTM-Ag_2S + BTM-Ag_8GeS_6$ при температурі 852 К та складі 55 мол. % Ag_3SbS_3 / 28 мол.% Ag_2S / 17 мол. % Ag_8GeS_6 .

Евтектичному процесу відповідає реакція $L_{E1} \leftrightarrow BTM-Ag_3SbS_3 + HTM-Ag_2S + BTM-Ag_8GeS_6$ при температурі 727 К та складі 74 мол. % Ag_3SbS_3 / 16 мол.% Ag_2S / 10 мол.% Ag_8GeS_6 .

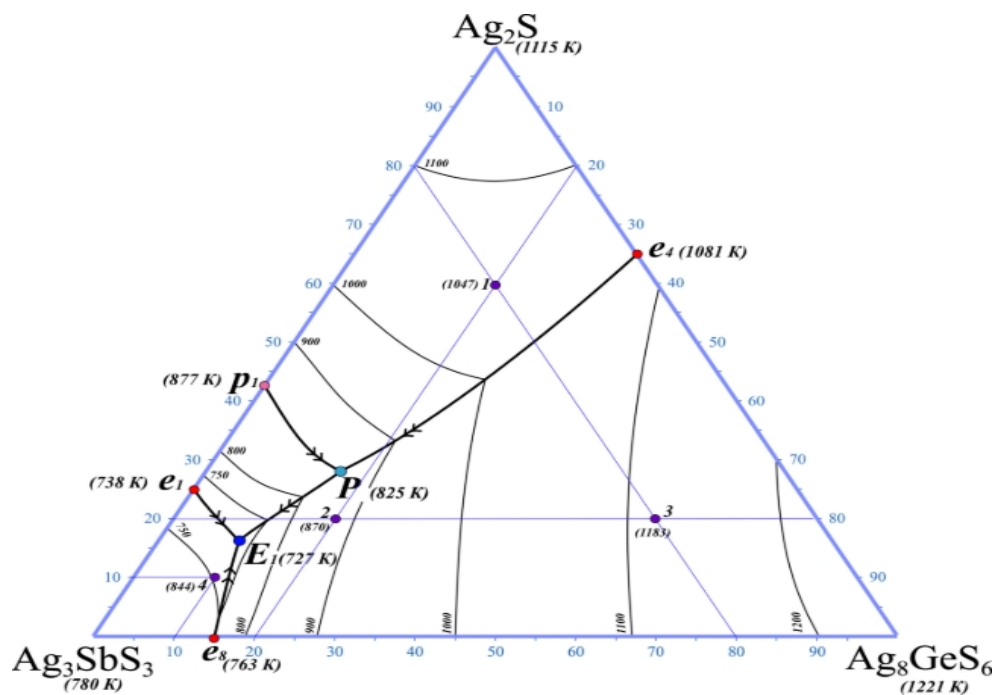


Рис. 3.10. Проекція поверхні ліквідусу $Ag_2S - Ag_3SbS_3 - Ag_8GeS_6$

Підсистема $Ag_8GeS_6 - Ag_3SbS_3 - Ag_{11}Sb_3GeS_{12}$ (рис. 3. 11). Протікає евтектичний процес $L_{E2} \leftrightarrow BTM-Ag_3SbS_3 + BTM-Ag_8GeS_6 + BTM-Ag_{11}Sb_3GeS_{12}$

при температурі 653 К та складі 80 мол. % Ag_3SbS_3 / 10 мол.% Ag_8GeS_6 / 10 мол.% $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$.

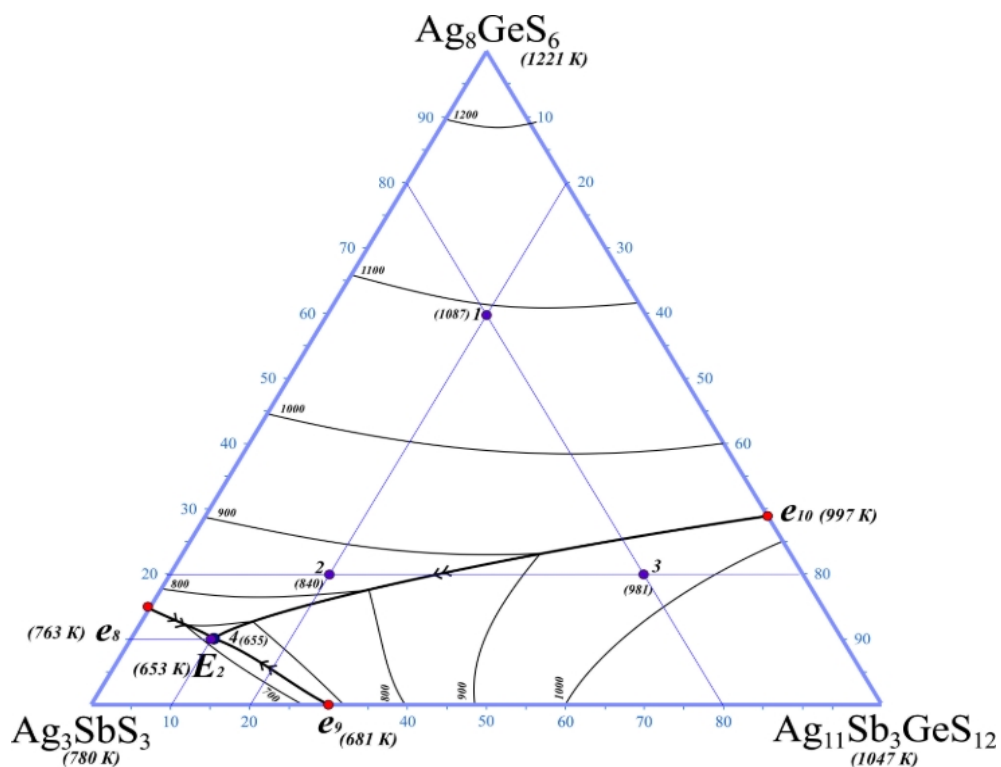


Рис. 3.11. Проекція поверхні ліквідусу Ag_8GeS_6 – Ag_3SbS_3 – $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$

Підсистема AgSbS_2 – Ag_3SbS_3 – $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ (рис. 3. 12). В даній підсистемі проходить евтектичний процес $L_{E3} \leftrightarrow \text{BTM- AgSbS}_2 + \text{BTM- Ag}_3\text{SbS}_3 + \text{BTM- Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ при температурі 647 К та складі 54 мол.% AgSbS_2 / 38 мол. % Ag_3SbS_3 / 8 мол.% $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$.

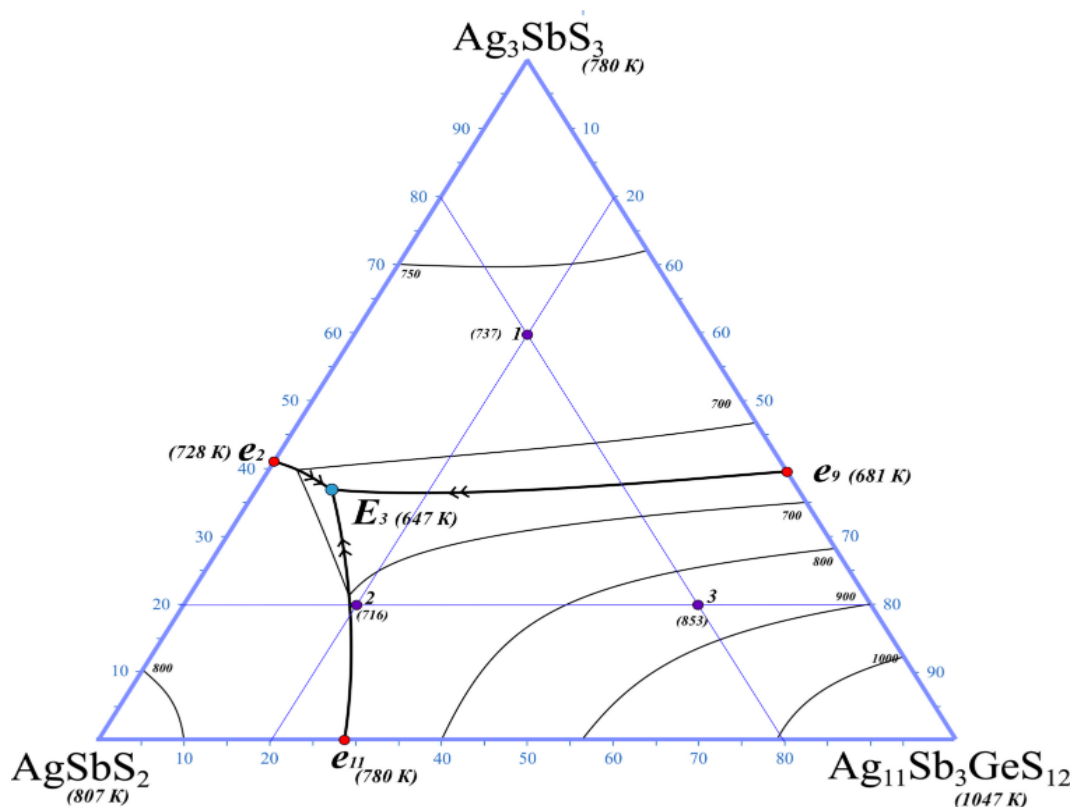


Рис. 3.12. Проекція поверхні ліквідусу $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$

Підсистема $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ (рис. 3. 13). Ця підсистема має такий евтектичний процес: $L_{E4} \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{BTM- AgSbS}_2 + \text{BTM- Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ при температурі 686 К та складі 35 мол. % Sb_2S_3 / 50 мол.% AgSbS_2 / 15 мол.% $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$.

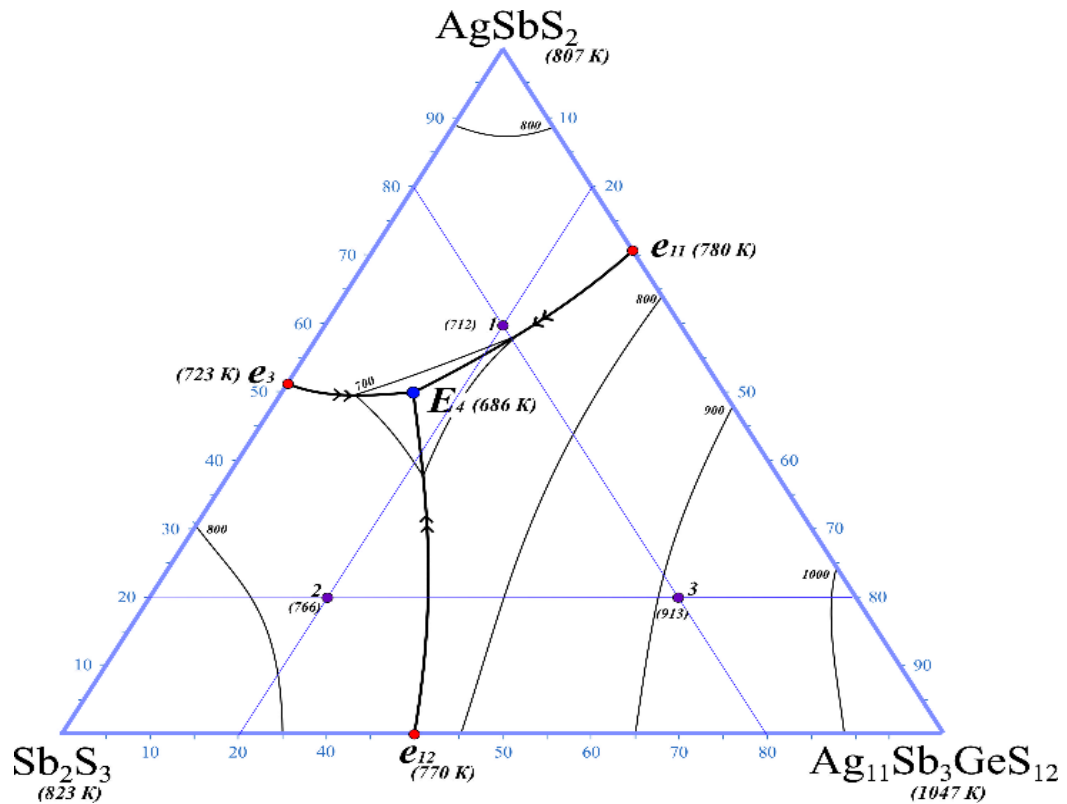


Рис. 3.13. Проекція поверхні ліквідусу $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$

Підсистема $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$ побудована теоретично (з використанням літературних джерел), тому моноваріантні криві зображені штрихпунктиром. Підсистема має один евтектичний процес (рис. 3. 14) $L_{E5} \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{BTM-Ag}_2\text{GeS}_3 + \text{BTM-GeS}_2$ при температурі 717 К та складі 40 мол. % Sb_2S_3 / 38 мол. % Ag_2GeS_3 / 22 мол. % GeS_2 .

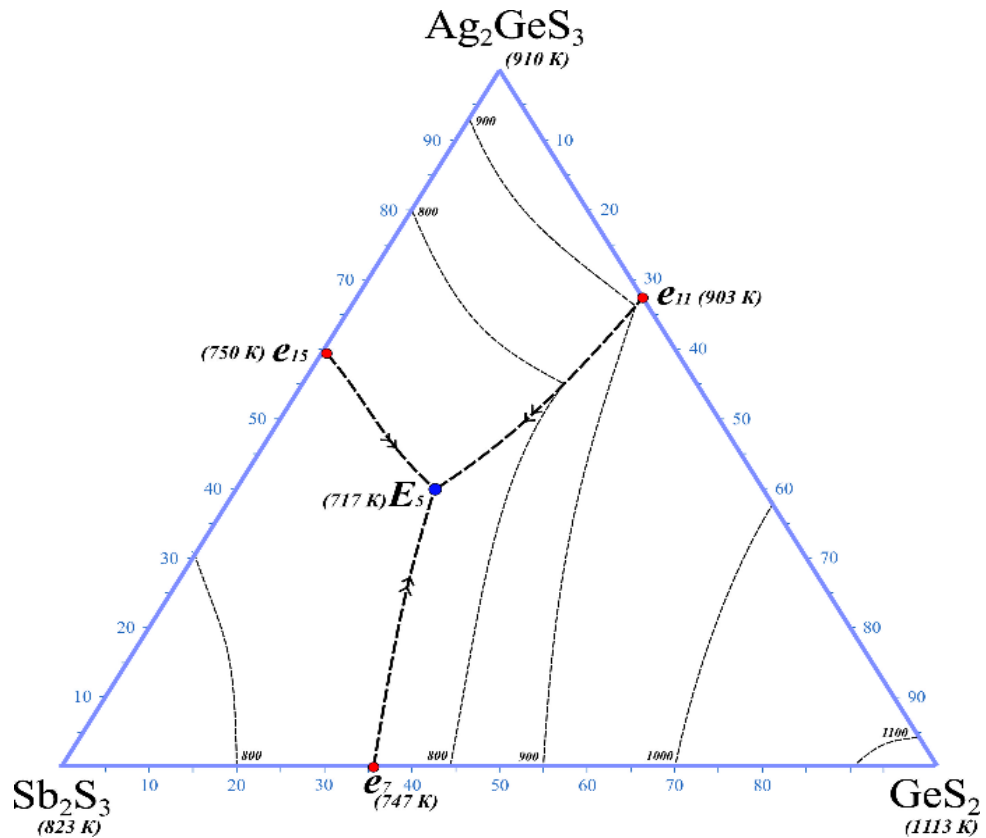


Рис. 3.14. Проекція поверхні ліквідусу $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$

Після перерахунку координат усіх нонваріантних процесів P_1 , E_1-E_5 побудовано частину поверхні ліквідусу $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ вздовж сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ (рис. 3. 15). Координати нонваріантних процесів в досліджуваній системі наступні: $L_{P1} + \text{BTM-Ag}_2\text{S} \leftrightarrow \text{HTM-Ag}_2\text{S} + \text{BTM-Ag}_8\text{GeS}_6$ при температурі 852 К та складі 80 мол. % Ag_2S / 12.4 мол. % Sb_2S_3 / 7.6 мол. % GeS_2 . E_1 : $L_{E1} \leftrightarrow \text{BTM-Ag}_3\text{SbS}_3 + \text{HTM-Ag}_2\text{S} + \text{BTM-Ag}_8\text{GeS}_6$ при температурі 727 К та складі 78 мол. % Ag_2S / 17.3 мол. % Sb_2S_3 / 4.7 мол. % GeS_2 . E_2 : $L_{E1} \leftrightarrow \text{BTM-Ag}_3\text{SbS}_3 + \text{BTM-Ag}_8\text{GeS}_6 + \text{BTM-Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ при температурі 653 К та складі 74 мол.% Ag_2S / 19 мол. % Sb_2S_3 / 7 мол.% GeS_2 . E_3 : $L_{E3} \leftrightarrow \text{BTM-AgSbS}_2 + \text{BTM-Ag}_3\text{SbS}_3 + \text{BTM-Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ при температурі 647 К та складі 66 мол. % Ag_2S / 30 мол. % Sb_2S_3 / 4 мол. % GeS_2 . E_4 : $L_{E4} \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{BTM-AgSbS}_2 + \text{BTM-Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$ при температурі 686 К та складі 52.5 мол. % Ag_2S / 40.5 мол. % Sb_2S_3 / 7 мол. % GeS_2 . E_5 : $L_{E5} \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{BTM-}$

$Ag_2GeS_3 + BTM-GeS_2$ при температурі 717 К та складі 27.5 мол. % Ag_2S / 29 мол. % Sb_2S_3 / 43.5 мол. % GeS_2 .

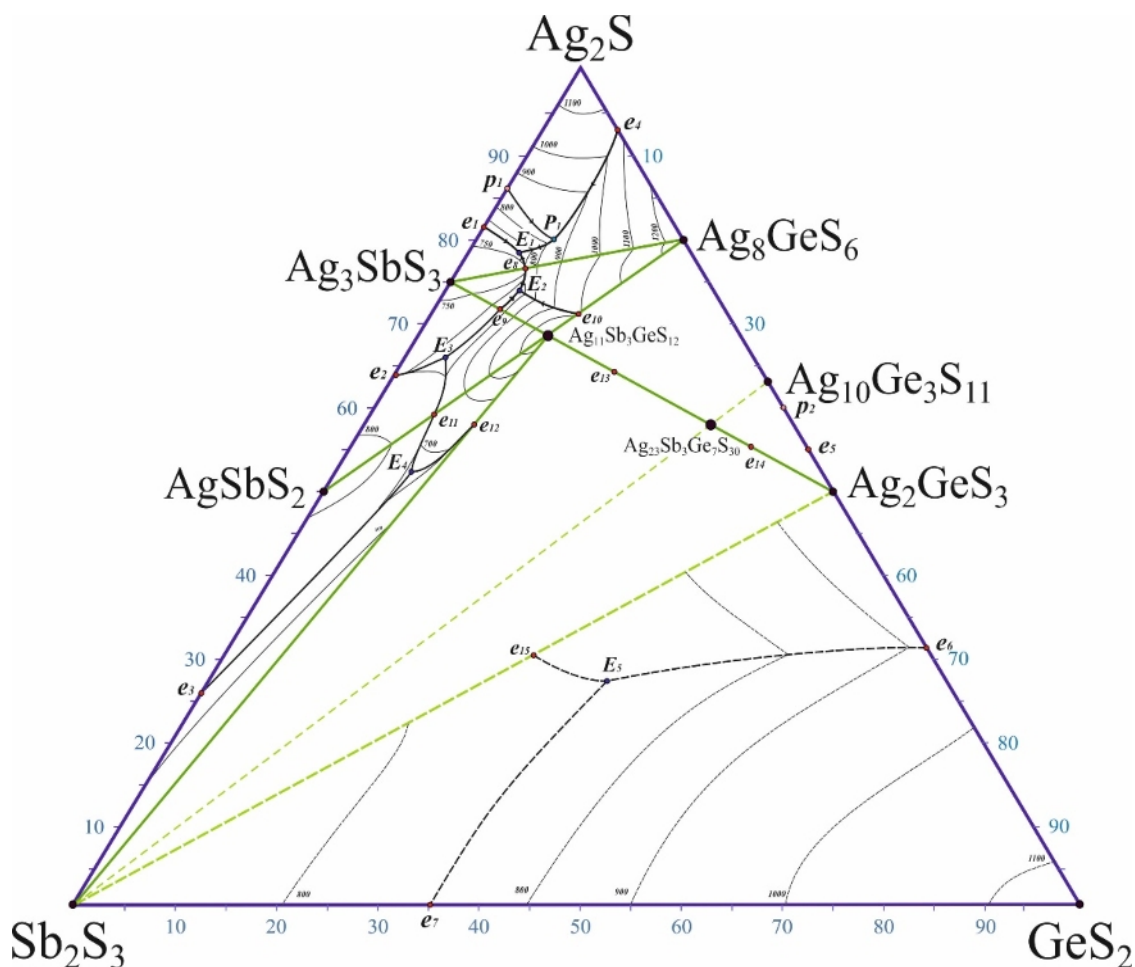


Рис. 3.15. Проекція поверхні ліквідусу $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$

Теоретично побудована підсистема в досліджуваній системі $Ag_2S - Sb_2S_3 - GeS_2$ займає доволі велику площу. У всіх підсистемах відбувається евтектичний процес за рахунок евтектичних взаємодій на обмежуючих.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Уточнено ізотермічний переріз $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ при 500 К. Підтверджено існування сполуки $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, яка утвориться на перерізі двох перетинів $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ та $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ та виявлено ще одну сполуку складу $\text{Ag}_{23}\text{Sb}_3\text{Ge}_7\text{S}_{30}$.

Побудовано діаграми стану політермічних перерізів систем: $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$. В системі $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ утворюється евтектика з твердими розчинами. У системі $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ утворюються дві конгруентні сполуки при 25 мол. % та 75 мол. % Ag_2GeS_3 . У системі $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ утворюється одна сполука $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, яка наявна у цьому складі як і в попередній. В останній системі – евтектична взаємодія з твердими розчинами на основі Sb_2S_3 .

Побудовано проекції поверхонь ліквідусу підсистем: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$, які відображають температурні інтервали плавлення та кристалізації фаз; встановлені склади нонваріантних процесів. У всіх підсистемах протікають нонваріантні процеси (E1-E5) за рахунок евтектичних взаємодій на обмежуючих. Лише в підсистемі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ протікає перетектичний процес (825 К) з виходом на поверхню ліквідусу НТМ Ag_8GeS_6 .

ВИСНОВОК

Для встановлення фізико-хімічної взаємодії в системі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ було проведено експериментальне дослідження перерізів квазібінарних систем $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, та поверхонь ліквідуса одержаних підсистем.

Для аналізу отриманих сполук було застосовано два основних методи: *РФА* (ДРОН 4-13, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання) та *ДТА* (Термодент-03).

Побудовано діаграми стану політермічних перерізів систем: $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$. В системі $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ утворюється евтектика з твердими розчинами. У системі $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ утворюються дві конгруентні сполуки при 25 мол. % та 75 мол. % Ag_2GeS_3 . У системі $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ утворюється одна сполука $\text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, яка наявна у цьому складі як і в попередній.

Побудовано проекції поверхонь ліквідусу підсистем: $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{AgSbS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{Sb}_3\text{GeS}_{12}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$, які відображають температурні інтервали плавлення та кристалізації фаз; встановлені склади нонваріантних процесів. У всіх підсистемах протікають нонваріантні процеси (E1-E5) за рахунок евтектичних взаємодій на обмежуючих. Лише в підсистемі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ протікає перетектичний процес (825 К) з виходом на поверхню ліквідусу НТМ Ag_8GeS_6 .

За результатами проведеної роботи була опублікована стаття:

Березнюк, О., Семенюк, В., Кньовець, А., Когут, Ю., Піскач, Л. Фізико-хімічна взаємодія в системах $\text{Ag}_2\text{S} - \{\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}\}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ Проблеми хімії та сталого розвитку, 2024, 3, 11–18, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2024-3-2>.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги. – Ужгород: Закарпаття, 2003. – 212 с.
2. Daniel T Gomez, J. Henry, Ganesan Sivakumar. AgSbS₂ and Ag₃SbS₃ absorber materials for photovoltaic applications. *Materials Chemistry and Physics* 2016, 181(6). DOI: [10.1016/j.matchemphys.2016.06.077](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.077)
3. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Materials Today*. 2021;48:198–213. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.007>
4. Lidin R.A. et al. Chemical properties of inorganic substances: Textbook for universities. 3rd ed., corrected / R.A.Lidin, V.A.Molochko, L.L.Andreeva; Ed. R.A.Lidin. - М.: Chemistry, 2000. - 480 p. ISB-724-1163-0URL: <https://vue.gov.ua/Аргентум>
5. Greenwood N. N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements, 2nd Edition. – Butterworth-Heinemann, 1997.
6. <https://insgeo.com.ua/silver/>
7. <https://uk.wikipedia.org/wiki/Срібло>
8. <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/649/stibij>
9. Housecroft, C.E., & Sharpe, A.G. (2012). *Inorganic Chemistry* (4th ed.). Pearson.
10. <https://techemy.com/стибій-сполуки-стибію/>
11. <https://uk.wikipedia.org/wiki/Германій>
12. <https://insgeo.com.ua/sirka/>
13. <https://uk.wikipedia.org/wiki/Сірка>
14. Кархмер, Ю.Г. Аналітична хімія сірки та її сполук. Нью-Йорк: Джон Вілі та сини, Inc., 1970.
15. Sharma R. C., Chang Y. A. The Ag – S (silver-sulfur) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1986. Vol. 7, № 3. P. 263–269.

16. 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>.
17. 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>
18. Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A. Synthesis of Silver Sulfide Nanocrystals. *Inorganic Materials*, 2015, Vol. 51, No. 8, pp. 759–766.
19. <https://www.crystalimpact.de/diamond/>
20. Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., Iida H., Mori M., Savrasov S. Electronic structure of Ag_2S , band calculation and photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*. 2003. № 158. C. 167–175.
21. Blanton T., Misture S., Dontula N., Zdzieszynski S. In situ high-temperature X-ray diffraction characterization of silver sulfide, Ag_2S . *Materials Science*. 2011. Vol. 26, № 2. P. 114–116. DOI: <https://doi.org/10.1154/1.3583564>
22. Lyakisheva N. P. *Phase Diagrams of Binary Metallic Systems: Handbook*. Vol. 1. M.: Mashinostroenie, 1996. 992 p.
23. *Semiconductor Chalcogenides and Alloys Based on Them: Book /* Abrikosov N. Kh. et al. M.: Nauka, 1975. 219 p.
24. *Lyakisheva N. P. Phase Diagrams of Binary Metallic Systems: Handbook*. Vol. 3. M.: Mashinostroenie, 2000. 872 p.
25. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the crystal structure of stibnite Sb_2S_3 . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1972. Vol. 135, № 2. P. 308–315.
26. Tsun-Hua Liu, Pashinkin A. S., Novosyolova A. V. *Study of the Germanium–Sulfur System*. Reports of the Academy of Sciences of the USSR, 1963, Vol. 151, No. 6, pp. 1335–1336.
27. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von H.T.- GeS_2 . *Acta Crystallographica. Section B*. 1975. № 31. P. 2060–2064.

28. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von L.T.-GeS₂. *Acta Crystallographica. Section B*. 1976. Vol. 32, № 4. P. 1188–1192.
29. Kovaleva I. S., Popova L. D., Gendler F. M., Luzhnaya N. P. *Existence Regions of Proustite and Pyrargyrite in Ternary Systems*. Izvestiya of the USSR Academy of Sciences. Inorganic Materials, 1970, Vol. 6, No. 7, pp. 1345–1346.
30. Keighin C. W., Honea R. M. The System Ag – Sb – S from 600°C to 200°C. *Mineralium Deposita*. 1969. Vol. 4. P. 153–171.
31. 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.
32. Smith J. V., Pluth J. J., Han S. Crystal structure refinement of miargyrite AgSbS₂. *Mineralogical Magazine*. 1997. Vol. 61. P. 671–675.
33. Tokbaeva K. A., Kovaleva I. S., Antonova L. I., Luzhnaya N. P. Reaction between AgAsS₂ and AgSbS₂. *Inorganic Materials*. 1975. Vol. 11. P. 1119–1120.
34. Ribar B, Nowacki W. Die Kristallstruktur von Stephanit. *Acta Crystallographica B*. 1970. № 26. P. 201–207.
35. Kutoglu A. Die Struktur des Pyrostilpnits (Feuerblende) Ag₃SbS₃. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1968. № 4. P. 145–160.
36. Wattenberg U., Hellner E. E. Proustit und Pyrargyrit. Parameterverfeinerung und Strukturbeschreibung. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1966. P. 181–184.
37. 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.
38. Gorochov O. Les composés Ag₈MX₆ (M=Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te). *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1968. Vol. 6. P. 2263–2275.
39. Moh G. H. Experimental and Descriptive Ore Mineralogy. The Ag – Sn – S system. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*. 1976. Vol. 128. P. 146–152.

40. Salaeva Z. Yu., Movsum-zade A. A., Bagirov A. I., Skoropanov A. S. *The Ternary System Ag₂S – GeS₂ – S*. Inorganic Materials, 1988, Vol. 33, No. 5, pp. 1262–1267.
41. Movsum-zade A. A., Salaeva Z. Yu., Allazov M. R. *The Ternary System Ag – Ge – S*. Journal of Inorganic Chemistry, 1987, Vol. 34, No. 9, pp. 2324–2330.
42. Chbani N., Cai X., Loireau-Lozac'h A. M., Guittard M. Ternaire argent-germanium-sulfure. Quasibinaire disulfure de germanium – sulfure d'argent. Conductivite electrique du verre le plus riche en argent. *Materials Research Bulletin*. 1992. Vol. 27, № 11. P. 1355–1361.
43. Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag₈GeS₆. *Monatshefte für Chemie*. 1977. Vol. 108. P. 901–913.
44. Жбанков О. Є., Парасюк О. В., Федорчук А. О., Токайчук Я. Є., Олексеюк І. Д. Кристалічні структури сполук Ag₂SiS₃, Ag₁₀Ge₃S₁₁ та Ag₂SnS₃. *Львівські хімічні читання – 2007* : збірн. наук. праць, м. Львів, 30 трав.-1 черв. 2007 р. Львів, 2007. С. 43.
45. Tomashyk V. Ternary Alloys Based on IV-VI and IV-VI₂ Semiconductors. United Kingdom, 2022. 382 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003123507>
46. Березнюк О.П., Петрусь І.І., Смітюх О.В. Склоутворення квазіпотрійних системах Al₂S–B^{IV}S₂–C^VS₃ (Al – Cu, Ag; B^{IV} – Ge, Sn, C^V – As, Sb). Пробл. хімії та сталого розвитку. 2021, 4, 3–10. Doi: 10.32782/pcsd-2021-4-1.
47. Mamedov Sh. G., Ismailova R. A., Azhdarova D. S. *Study of Alloys in the Ag₂GeS₃ – Sb₂S₃ System*. Bulletin of Tomsk State University. Chemistry, 2021, No. 23, pp. 30–39. DOI: <https://doi.org/10.17223/24135542/23/3>.
48. <https://studfile.net/preview/8325323/page:5/>
49. Drago R. *Physical Methods in Chemistry* — Moscow, 1981. — Part II.
50. <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/1078/rentgenostrukturnij-analiz>

51. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF / *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter*. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
52. *Guide to Processing PDWin Results*. St. Petersburg: NPP Burevestnik, 1998. 90 p.
53. <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/377/fizichni-metodi-analizu>

ДОДАТКИ

Додаток А



РОЗРАХУНОК НАВАЖОК Ag₃SbS₃ / Ag₂GeS₃ (1,5 g)

"Ag ₃ SbS ₃ /Ag ₂ GeS ₃	Ag	Sb	S	Ge	
"-----"					
"0 / 100	0.84157	-	0.375261	0.283168	
"-----"					
"5 / 95	0.845348	0.023274	0.367752	0.263627	
"-----"					
"10 / 90	0.848977	0.045634	0.360537	0.244852	" 11
"-----"					
"15 / 85	0.852466	0.067134	0.3536	0.226799	"
"-----"					
"20 / 80	0.855825	0.087822	0.346925	0.209429	" 10
"-----"					
"25 / 75	0.859058	0.107744	0.340497	0.192702	"
"-----"					
"30 / 70	0.862173	0.12694	0.334303	0.176583	" 9
"-----"					
"35 / 65	0.865178	0.145451	0.328331	0.16104	"
"-----"					
"40 / 60	0.868076	0.163312	0.322567	0.146044	" 8
"-----"					
"45 / 55	0.870875	0.180557	0.317003	0.131564	"
"-----"					
"50 / 50	0.87358	0.197217	0.311628	0.117575	" 7
"-----"					
"55 / 45	0.876194	0.213321	0.306431	0.104053	"
"-----"					
"60 / 40	0.878722	0.228898	0.301405	0.090975	" 6
"-----"					
"65 / 35	0.881168	0.243971	0.296542	0.078319	"
"-----"					
"70 / 30	0.883537	0.258566	0.291833	0.066064	" 5
"-----"					
"75 / 25	0.885831	0.272704	0.287271	0.054193	" 4
"-----"					
"80 / 20	0.888056	0.286407	0.28285	0.042687	" 3
"-----"					
"85 / 15	0.890213	0.299695	0.278562	0.03153	"
"-----"					
"90 / 10	0.892305	0.312586	0.274403	0.020706	" 2
"-----"					
"95 / 5	0.894335	0.325098	0.270366	0.010201	" 1
"-----"					
"100 / 0	0.896307	0.337247	0.266446	-	"
"-----"					
"	Ag	Sb	S	Ge	