

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

**Кафедра неорганічної та фізичної хімії**

На правах рукопису

**ЗІНИЧ ІРИНА БОГДАНІВНА**

**Фізико-хімічна взаємодія в системі**

**$\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$**

Спеціальність: 102 Хімія

Освітня програма: 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**

## АНОТАЦІЯ

*Зінич І.Б.* Фізико-хімічна взаємодія в системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$ .  
Магістерська робота на здобуття освітнього ступення магістра. Спеціальність  
102 Хімія. Освітньо-професійна програма: Хімія. Волинський національний  
університет імені Лесі Українки. Луцьк, 2024. 52 с.

В багатокомпонентній системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$  підтвердження існування таких сполук:  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Ag}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ . В цій системі одна із сполук ( $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ) існує вище 574 К, тому в роботі встановлені фазові рівноваги між заявленими сполуками при 670 К, на відмінно від дослідженої при 500 К. За результатами РФА побудовано ізотермічний переріз підсистеми  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$  при 670 К, де виявлено 8 однофазних полів ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{GeS}_2$ ) утворюють 12 областей двофазних рівноваг ( $\text{Ag}_2\text{S} + \delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ,  $\delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 + \text{GeS}_2$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{GeS}_2$ ), які поділяють концентраційний трикутник на 5 полів трифазних взаємодій ( $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{GeS}_3 + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{GeS}_2$ ).

Побудовано політермічний переріз  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . Цей переріз є двофазною рівновагою в підсолідусній області. Крива первинної кристалізації твердого розчину  $\delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$  (кубічна структура ПГ  $F-43m$ ) опускається від ліквідусу сполуки  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  до точки ліквідусу складу сполуки  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ . Від температури перитектики з обмежуючої (857 К), якій відповідає процес  $\text{L} + \text{Ag}_7\text{PS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  перерізу  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}(\text{P}_2\text{S}_5)$ , опускається крива вторинної кристалізації  $\text{L} + \delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  на перитектичну площину процесу  $\text{L} + \delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 \leftrightarrow \delta'$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ . Горизонталь при 803 К належить твердофазному утворенню  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ . Розчинність на основі  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  становить

~40 мол. % при температурі відпалу (670 К). Від 493 К починається евтектоїдно розпадатися ВТМ- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ( $\delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ).

Також побудовано проекції поверхонь ліквідуса двох підсистем  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  і  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  з використанням літературних даних по обмежуючих  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  та по результатах власних досліджень політермічного перерізу  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . Побудовано діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  відноситься до типу діаграм стану з моноваріантною евтектичною рівновагою  $L \leftrightarrow \text{ВТМ-}\text{Ag}_2\text{S} + \delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ , що обмежена двома квазіподвійними системами  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$  та  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  евтектичного типу, та системою  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , в якій утворюються неперервні ряди твердих розчинів ( $\delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ -твердий розчин) на основі тернарних сполук. Проекція поверхні ліквідуса наступної підсистеми  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  складається з одного поля первинної кристалізації фази  $\delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$  – твердого розчину, що утворюється між ВТМ сполук  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  та  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  кубічної структури (ПГ *F-43m*).

**Ключові слова:** фізико-хімічна взаємодія, сульфіді, фазові переходи, квазіпотрійні системи, тверді розчини.

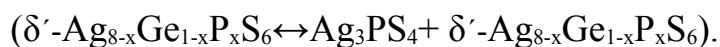
## ANNOTATION

*Zinich I.B.* Physicochemical Interaction in the System  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$ . Master's Thesis for obtaining the Master's degree in Chemistry. Specialty 102 Chemistry. Educational and Professional Program: Chemistry. Lesya Ukrainka Volyn National University. Lutsk, 2024. 52 p.

This work confirms the existence of the following compounds in the multicomponent system  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$ :  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Ag}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ . One of these compounds ( $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ) exists at temperatures above 574 K, so phase equilibria between the listed compounds were established at 670 K, differing from the ones investigated at 500 K. Based on the X-ray diffraction analysis, an isothermal section of the  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$  subsystem at 670 K was constructed, revealing 8 single-phase fields ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ,  $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{GeS}_2$ ), which form 12 regions of two-phase equilibria ( $\text{Ag}_2\text{S} + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ,  $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 + \text{GeS}_2$ ,  $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{GeS}_2$ ), which divide the concentration triangle into 5 three-phase interaction fields ( $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ,  $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{GeS}_3 + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{GeS}_2$ ).

A polythermal section was constructed  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . This section represents a two-phase equilibrium in the subsolidus region. The primary crystallization curve of the solid solution  $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$  (cubic structure PG  $F-43m$ ) descends from the liquidus of the compound  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  to the liquidus point of the  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$  compound. From the temperature of the peritectic limiting (857 K), corresponding to the process  $\text{L} + \text{Ag}_7\text{PS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  in the  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}$  ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) system, the secondary crystallization curve  $\text{L} + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  descends to the peritectic plane of the process  $\text{L} + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 \leftrightarrow \delta' - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ . The

horizontal line at 803 K corresponds to the solid-phase formation of  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ . The solubility based on  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  is approximately 40 mol.% at the annealing temperature (670 K). Starting from 493 K, the WTM- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  begins to eutectoid decompose



Projections of the liquidus surfaces of two subsystems,  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  and  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , were also constructed using literature data on the limiting systems  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ , and the results of our own studies on the polythermal section of  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . The phase diagram of the  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  system corresponds to a type of state diagram with a monovariant eutectic equilibrium  $L \leftrightarrow \text{WTM-Ag}_2\text{S} + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ , limited by two quasi-binary eutectic systems  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$  and  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , and the  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  system, in which continuous series of solid solutions ( $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 - \text{solid solution}$ ) based on ternary compounds are formed. The projection of the liquidus surface of the next subsystem  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  consists of one primary crystallization field of the phase  $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 - \text{solid solution}$ , which forms between the WTM compounds  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  and  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  with a cubic structure (PG F-43m).

**Keywords:** physicochemical interaction, sulfides, phase transitions, quasi-triangular systems, solid solutions.

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ</b> .....	8
<b>ВСТУП</b> .....	9
<b>РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД</b> .....	11
<b>1.1. Характеристика вихідних речовин</b> .....	11
1.1.1. Аргентум .....	11
1.1.2. Германій.....	12
1.1.3. Фосфор .....	13
1.1.4. Сульфур.....	14
<b>1.2. Характеристика фазових діаграм та властивості сполук</b> .....	16
<b>1.2.1. Характеристика бінарних систем</b> .....	16
1.2.1.1. Система Ag – S.....	16
1.2.1.2. Система Ge – S.....	18
<b>1.2.2. Квазібінарні системи</b> .....	19
1.2.2.1. Система Ag <sub>2</sub> S – GeS <sub>2</sub> .....	19
1.2.2.2. Система Ag <sub>2</sub> S – P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> .....	21
1.2.2.3. Ізотермічний переріз системи Ag <sub>2</sub> S – GeS <sub>2</sub> – P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> .....	23
1.2.2.4. Система Ag <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub> – Ag <sub>7</sub> PS <sub>6</sub> .....	24
<b>Висновки з літературного огляду</b> .....	24
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ</b> .....	26
<b>2.1. Характеристика вихідних речовин та методів синтезу</b> .....	26
<b>2.2. Рентгенофазовий аналіз</b> .....	27
<b>2.3. Диференціально-термічний аналіз (ДТА)</b> .....	29
<b>Висновки до методики експерименту</b> .....	31
<b>РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b> .....	32
<b>3.1. Ізотермічний переріз системи при 670 К</b> .....	32
<b>3.2. Політермічний переріз Ag<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> – Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub></b> .....	35
<b>3.3. Проекція поверхонь ліквідуса</b> .....	37
3.3.1. Підсистема Ag <sub>2</sub> S – Ag <sub>7</sub> PS <sub>6</sub> – Ag <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub> .....	37
3.3.2. Підсистема Ag <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> – Ag <sub>7</sub> PS <sub>6</sub> – Ag <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub> .....	40
<b>Висновки експериментальної частини</b> .....	41
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	43

<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>45</b>
<b>ДОДАТКИ.....</b>	<b>49</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ДРОН 4-13 – дифрактометр рентгенівський;

КЧ – координаційне число;

СТ – структурний тип;

СП – символ Пірсона;

$a, b, c$  – параметри елементарної комірки;

$\alpha, \beta, \gamma$  – різні модифікації однієї речовини.

Л-ра – літературне джерело;

ПГ – просторова група;

ПСТ – правильна система точок;

Рис – рисунок;

НТМ – низькотемпературна модифікація

ВТМ – високотемпературна модифікація



## ВСТУП

**Актуальність теми.** На даний час новітні технології потребують багато нових перспективних матеріалів, які в першу чергу містять елементи, що поширені в природі та дешеві. Наприклад сполуки сімейства аргіродитів складу  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  та  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  мають загальну рису – фазові переходи від низькотемпературних модифікацій впорядкованих до високотемпературних модифікацій неупорядкованих структур. Ці та аналогічні аргентумовмісні халькогеніди активно досліджуються, оскільки є цікавими напівпровідниковими матеріалами з нелінійно-оптичними, фото-електричними, термоелектричними та іншими властивостями. Деякі з цих сполук є твердими суперіонними провідниками, які знайшли використання в іон селективних електродах, твердих електролітах тощо. Дослідження взаємодії між відомими перспективними сполуками допомагає виявляти такі матеріали з унікальними властивостями, а також оптимізувати процеси їх одержання за допомогою більш ефективних технологій. Вивчення кристалічної структури фаз квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$  дає можливість з'ясувати природу хімічної взаємодії компонентів у досліджуваній системі та прогнозувати в системах аналогічного типу.

**Мета і завдання дослідження.** Метою дослідження є вивчення закономірностей фізико-хімічних взаємодій в системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$ . Досягнення мети в роботі потребує вирішення таких завдань: синтезувати сплави досліджуваної системи; рентгенофазовий (РФА) та диференціально-термічний (ДТА) аналіз отриманих сплавів; вивчити характер взаємодії у системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$  шляхом експериментального дослідження ізотермічного, політермічного перерізів, побудови проєкцій поверхонь лувквідусу.

**Предмет дослідження.** Ізотермічний при 670 К, політермічний ( $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ) перерізи, деякі проєкції поверхонь лувквідусу системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$ .

**Об'єкт дослідження.** Фізико-хімічна взаємодія в системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$

– GeS<sub>2</sub>.

**Методи дослідження.** Рентгенофазовий аналіз, диференціально-термічний аналіз.

**Апробація результатів та публікації.** За деякими матеріалами роботи опубліковані тези в матеріалах VIII Міжнародної науково-практичної конференції «ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ», 18-19 жовтня 2024 р., м. Луцьк (Березнюк О.П., **Зінич І.Б.**, Невидюк В.С., Алрікік М., Піскач Л.В. Взаємодія германій(станум)(IV) та фосфор(V) сульфідів з високим вмістом аргентум(I) сульфїду при 500 К. С. 12-13).

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1. Характеристика вихідних речовин

#### 1.1.1. Аргентум [1]

**Аргентум** (срібло) – хімічний елемент, символ якого Ag, з атомним номером 47, атомна маса 107, 8682 а.о.м. Срібло має сріблясто-білий колір, дуже блискучий і вражає своєю красою.

Він є досить м'яким металом. Це благородний метал, який відомий своєю високою провідністю електричного струму, у чистому вигляді утворює хімічну речовину срібло (рис.1.1.). Аргентум має два стабільних ізотопи:  $Ag^{107}$  і  $Ag^{109}$ . Найбільш поширеним ізотопом є  $Ag^{107}$ , який складає більше 50% від усіх



Рис 1.1. Срібло

ізотопів Аргентуму на Землі. Інший стабільний ізотоп  $Ag^{109}$  складає близько 48% від усіх ізотопів срібла.

#### **Одержання**

Метал міститься в земній корі в чистому, вільному елементарному вигляді («самородне срібло»), як сплав із золотом та іншими металами, а також у таких мінералах, як аргентит і хлораргірит. Більшість срібла виробляється як побічний продукт при переробці міді, золота, свинцю та цинку.

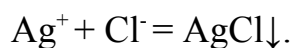
#### **Хімічні властивості**

Срібло не розчиняється у воді і має низьку розчинність у більшості розчинників.

Срібло легко реагує з сульфуровмісними сполуками, такими як сірководень (H<sub>2</sub>S) або сульфід, що може призвести до почорніння поверхні срібла.

Срібло реагує з кислотами, наприклад, з розбавленою хлоридною або нітратною кислотами. В результаті цієї реакції утворюється аргентум хлорид (AgCl) або аргентум нітрат (AgNO<sub>3</sub>). Ці реакції використовуються в лабораторній практиці.

Срібло також може реагувати з деякими органічними сполуками, такими як аміни, що призводить до утворення аргентумовмісних солей:



### **Застосування**

Срібло використовується для виготовлення прикрас, посуду та столових приборів, фоточувливих матеріалів, таких як плівка та фотопапір. Воно використовується для виготовлення медичних виїв та інструментів, таких як стерилізатори, катетери та інше. Також срібло має антибактеріальні властивості та використовується для виготовлення мазей, кремів та інших медичних препаратів.

#### **1.1.2 Германій [2]**

**Германій** – хімічний елемент, символ якого Ge, з атомним номером 32, атомна маса 72.63 а.о.м. Крихкий сріблясто білий металоїд (рис 1. 2.).

Найпоширеніший напівпровідник.

#### **Одержання**

Джерелами Германію є поліметалічні руди, вивіпне вугілля і деякі типи вулканогенно-осадового залізняку. Три чверті Германію отримують як супутній продукт при виробництві цинку з сфалеритових концентратів, а решту – з



Рис. 1.2. Германій

надсмольних вод під час коксування

вугілля

з попелу енергетичного вугілля. Невелику частку добувають з магнетитових концентратів.

При певних умовах спалювання вугілля вміст германію у золі збільшується у 10-100 разів у порівнянні з вихідним. Для вилучення германію із золи використовується його властивість легкого перегону при температурі коксування. Після конденсації рідких продуктів коксування сполуки германію конденсуються у пірогенетичній воді і смолі. Крім того, висока концентрація германію спостерігається у генераторному пилу при газифікації вугілля.

У 2017 році у світі було видобуто 134 тони германію, з яких 88 – у Китаї.

Близько 30 % германію отримується завдяки вторинній переробці.

### 1.1.3 Фосфор [3]

**Фосфор** - хімічний елемент, символ якого P, з атомним номером 15, атомна маса 30,97376 а.о.м. Неметал, і може існувати у різних алотропних формах, таких як білий фосфор, червоний фосфор та чорний фосфор. Елемент, який дуже поширений у земній корі. Через високу хімічну активність у земній корі у вільному стані не зустрічається. Фосфор є важливим елементом для життя, оскільки він є складовою частиною нуклеїнових кислот та фосфоліпідів, необхідних для клітинного метаболізму.

#### **Одержання**

Фосфати є основним джерелом фосфору і можуть бути видобуті з фосфатних руд, таких як апатит. Цей процес включає в себе подрібнення руди, обробку її хімічними реагентами та виділення фосфору у вигляді фосфатів.

Фосфати можуть бути піддані



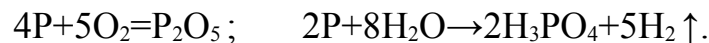
термічному розкладу для виділення елементарного Фосфору.

Рис. 1.3. Фосфор

В цьому процесі для розкладу фосфатів та одержання фосфору використовується висока температура.

### **Хімічні властивості**

Фосфор може реагувати з киснем, утворюючи оксиди фосфору; реагує з водою, утворюючи фосфідні сполуки та фосфористу кислоту; з кислотами, утворюючи солі фосфатної кислоти; з лугами, утворюючи фосфіди та гідроксид фосфору:



### **Застосування**

Фосфор використовується в промисловості для виробництва добрив, пластмас, фарб, піротехнічних матеріалів та інших продуктів. Він також використовується в сільському господарстві для підживлення рослин та в медицині для виробництва лікарських препаратів. Він також може бути використаний у вигляді фосфористої кислоти для виробництва різних хімічних продуктів.

Правила техніки безпеки при роботі з фосфором наведенні в додатку 1.

### **1.1.4 Сульфур [4]**

**Сульфур** - хімічний елемент, символ якого S, з атомним номером 16, атомна маса 32,066 а.о.м. Проста речовина – сірка, жовта кристалічна речовина (рис.1.4).

Вона є неметалом і може існувати у різних алотропних формах, включаючи кристалічну сірку, аморфну сірку та молекулярну сірку. Сірка є важливим компонентом багатьох органічних сполук, таких як амінокислоти, вітаміни та гормони. В природі трапляється у самородному стані у вигляді сульфідів важких металів, піритів.



Рис. 1.4. Сірка

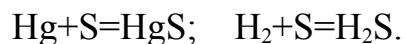
### **Одержання**

Сірка може бути видобута з сірчистих руд, таких як пірит або гіпс. Цей процес включає в себе подрібнення руди, обробку її хімічними реагентами та відокремлення сірки від інших компонентів. Сульфатна кислота також може бути використана для одержання сірки. Цей процес включає в себе окислення сірчистої кислоти або сірчанних сполук для виділення елементарної сірки.

### **Хімічні властивості**

Сірка має характеристичний запах, який може бути відчутний при роботі з нею. Вона також може утворювати різні сполуки з іншими елементами, які мають важливе застосування у промисловості та науці.

Сульфур може мати такі ступені окислення:  $-2$ ,  $0$ ,  $+2$ ,  $+4$ ,  $+6$ . За високих температур сірка взаємодіє з усіма елементами, за винятком азоту, золота і платини, виявляючи залежно від умов властивості окисника чи відновника. З деякими металами вона взаємодіє під час нагрівання, утворюючи солі - сульфіді. З ртуттю сірка взаємодіє за кімнатної температури. Розтираючи в ступці рідку ртуть з сірчанним порошком, одержують меркурій (II) сульфід. Саме тому розливу ртуть знешкоджують, засипаючи сіркою. Нагріванням сірки з воднем добувають сірководень:



## **Застосування**

Сірка використовується в промисловості для виробництва сульфітної кислоти, сірчаноокислого амонію, сульфатної кислоти та інших хімічних сполук. Вона також використовується у сільському господарстві для вирощування рослин та у фармацевтиці при виробництві лікарських засобів. Сірку застосовують для добування гуми, виготовлення сірників, чорного пороху, бенгальських вогнів.

### **1.2. Характеристика фазових діаграм та властивості сполук**

#### **1.2.1. Характеристика бінарних систем**

##### **1.2.1.1. Система Ag – S**

Аргентум сульфід  $\text{Ag}_2\text{S}$  утворюється в системі Ag – S при співвідношенні компонентів 2:1. В інтервалі температур від кімнатної до плавлення має три модифікації: моноклінну ( $\alpha$ ), об'ємноцентровану ( $\beta$ ) і гранецентровану кубічну ( $\gamma$ ).

Фазова діаграма системи Ag – S представлена на рис. 1.5.  $\text{Ag}_2\text{S}$  є фазою змінного складу при підвищених температурах. В системі існують дві області незмішування в рідкому стані з двома монотектичними точками, що існують в підсистемах Ag –  $\text{Ag}_2\text{S}$  і  $\text{Ag}_2\text{S}$  – S.



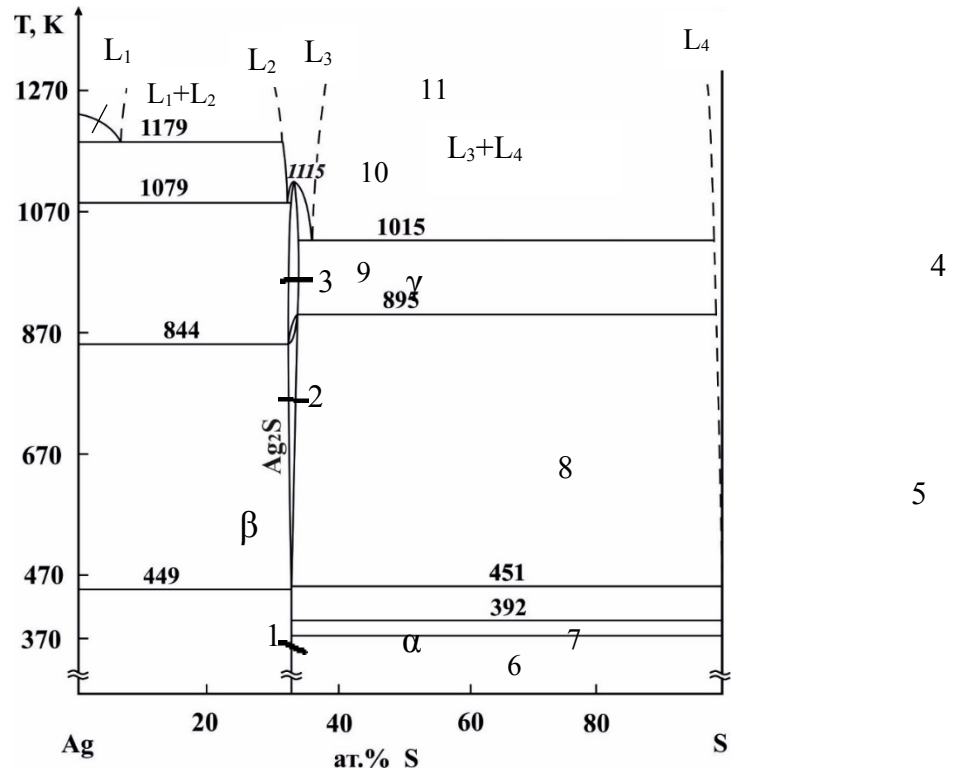
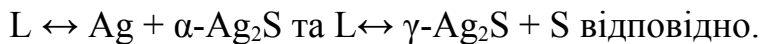


Рис.1.5 Фазова діаграма системи Ag – S [5].

- |   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| 1- $\alpha$ -Ag <sub>2</sub> S                  | 7- Ag + $\alpha$ - Ag <sub>2</sub> S |
| 2- $\beta$ -Ag <sub>2</sub> S                   | 8- Ag + $\beta$ -Ag <sub>2</sub> S   |
| 3- $\gamma$ -Ag <sub>2</sub> S                  | 9- Ag + $\gamma$ -Ag <sub>2</sub> S  |
| 4- $\gamma$ -Ag <sub>2</sub> S + L <sub>4</sub> | 10-10 - L <sub>2</sub> + Ag          |
| 5- $\beta$ -Ag <sub>2</sub> S + L <sub>4</sub>  | 11- L <sub>1</sub> + Ag              |
| 6- $\alpha$ - Ag <sub>2</sub> S + S             |                                      |

Для системи Ag – S характерні дві евтектичні точки, які зміщені до вихідних компонентів, причому зі сторони Сульфуру евтектика є виродженою. Цю систему можна розглядати як сукупність двох систем Ag – Ag<sub>2</sub>S та Ag<sub>2</sub>S – S. У кожній з підсистем протікають евтектичні процеси:



Для системи характерні утворення областей твердих розчинів на основі сполуки Ag<sub>2</sub>S в трьох модифікаціях залежно від температури.

Температури фазових переходів залежить від ступеня відхилення від стехіометричного складу Ag<sub>2</sub>S. Стійкою при кімнатній температурі є моноклінна  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S. Атоми Сульфуру розташовані за дещо спотвореним об'ємноцентрованим кубом (ребро куба дорівнює в середньому 4,86 Å з подвоєною віссю, яка паралельна площині. Таким чином, атоми Сульфуру

лежать на відстані 0,49 Å приблизно в одній площині, перпендикулярній центру [6].

Частина атомів Аргентуму зміщена від цієї площини (трохи вище або нижче за площину) і координується з трьома атомами Сульфуру, розташованими на відстані 2,50, 2,61 і 2,69 Å. Інші атоми Аргентуму знаходяться між площинами і мають два найближчих сусіди на різних шарах на відстані 2,49 та 2,52 Å.

При кристалізації  $\text{Ag}_2\text{S}$  вище + 273 К утворюються об'ємноцентровані кубічні кристали  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ . В структурі  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  атоми Сульфуру розташовуються по кутах і в центрі кубічного осередку [0,0, та 1/2, 1/2, 1/2). При швидкому охолодженні монокристали  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , що мають об'ємноцентровану кубічну структуру, переходять в полікристалічний  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  моноклінної форми. Після переходу вісь куба зберігається як здвоєна вісь в моноклінній структурі  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ . Обидві модифікації  $\text{Ag}_2\text{S}$  мають між собою структурні аналогії: атоми Сульфуру утворюють об'ємноцентрований куб, а атоми Аргентуму частково розташовуються або в центрі подвійної піраміди, утвореної атомами Сульфуру, або в центрі тетраедра. При температурі вище 283 К існує ще одна кубічна модифікація -  $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$  з гранецентрованим осередком [7].

Для  $\text{Ag}_2\text{S}$  характерна значна зміна електропровідності при температурі фазового переходу + 273 К. З підвищенням температури електропровідність поступово збільшується до  $1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , при температурі фазового переходу різко зростає до величини  $10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  в області існування  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  та має металевий характер. Концентрація носіїв струму також різко зростає. Сульфід  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  має концентрацію носіїв  $10^{15} - 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . У  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  при + 273 К концентрація носіїв збільшується до  $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Ширина забороненої зони  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , визначена оптичним методом, має величину 1,34 еВ. Теплопровідність  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  різко збільшується, інтервалі температур + 273 К.

***Характеристика кристалічної сполуки  $\text{Ag}_2\text{S}$  [9]***

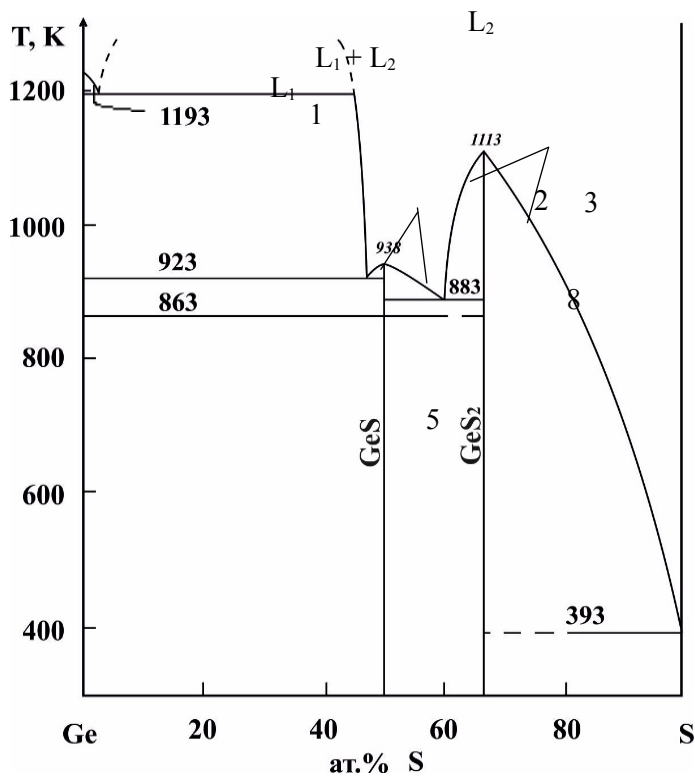
$\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S: моноклінна сингонія, просторова група  $P2_1$  з параметрами ґратки:  $a=0.420$ ,  $b=0.686$ ,  $c=0.970$  нм.

$\beta$ -Ag<sub>2</sub>S: кубічна сингонія, просторова група  $Im-3m$  з параметрами ґратки:  $a=0,48914$  нм.

$\gamma$ -Ag<sub>2</sub>S: кубічна сингонія, просторова група  $Fm-3m$  з параметри ґратки:  $a=0.634$  нм.

### 1.2.1.2. Система Ge – S

Фазову Т-х діаграму подвійної системи Ge – S опубліковано в роботі [11]. Представлена на рис. 1.6. діаграма по цій системі наведена в роботі [11]. Знайдено дві стійкі хімічні сполуки складів GeS і GeS<sub>2</sub>. Згідно роботи [10] в цій системі наведена ще сполука Ge<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. GeS і GeS<sub>2</sub>, утворюються конгруентно при + 273 К відповідно (рис. 1.6). Моносульфід германію, утворює евтектику з германієм ( $L \rightleftharpoons Ge + \beta\text{-GeS}$ ) при + 273 К і складі 48 ат.% S. Моносульфід і дисульфід германію утворюють евтектику при 60 ат.% S ( $L \rightleftharpoons \beta\text{-GeS} + \text{GeS}_2$ ) з температурою плавлення + 273 К. Монотектична реакція ( $L \rightleftharpoons L_1 + L_2$ ) відбувається при 1193 К. В області складів 77-85 ат.% S передбачається друга область розшарування. Третій евтектичний процес ( $L \rightleftharpoons \text{GeS}_2 + S$ ) протікає при 393 К. Для моносульфіду германію спостерігалися термічні ефекти при 283 К, які автори інтерпретували як фазовий перехід у твердому стані.



- 1-  $L_1 + \text{Ge}$
- 2-  $L_2 + \text{Ge}$
- 3-  $L_2 + \beta\text{-GeS}$
- 4-  $L_2 + \text{GeS}_2$
- 5-  $\text{Ge} + \alpha\text{-GeS}$
- 6-  $\alpha\text{-GeS} + \text{GeS}_2$
- 7-  $\alpha\text{-GeS}_2 + \text{S}$
- 8-  $\text{Ge} + \beta\text{-GeS}$
- 9-  $\beta\text{-GeS} + \text{GeS}_2$

Систему можна розглядати як сукупність трьох підсистем з компонентами:

$\text{Ge} - \text{GeS}$ ;  $\text{GeS} - \text{GeS}_2$ ;  $\text{GeS}_2 - \text{S}$ . В

усіх підсистемах проходять

евтектичні нонваріантні процеси

з утворенням: у підсистемі  $\text{Ge} -$

$\text{GeS}$

суміші двох фаз  $\text{Ge}$  та  $\text{GeS}$ ;

у підсистемі  $\text{GeS} - \text{GeS}_2$  суміші фаз  $\text{GeS} - \text{GeS}_2$ , а у підсистемі  $\text{GeS}_2 - \text{S}$  наявні  $\text{GeS}_2 + \text{S}$  (остання евтектика при 393 К вирождена).

### **Основні кристалографічні характеристики $\text{GeS}_2$ :**

VTM- $\text{GeS}_2$  – моноклінна сингонія, ПГ  $P2_1/c$ , параметри ґратки:  $a=0.6720$ ,  $b=1.610$ ,  $c=1.1436$  нм,  $\beta=90,88^\circ$  [12];

NTM- $\text{GeS}_2$  – моноклінна сингонія, ПГ  $Pc$ , параметри ґратки:  $a=0,6875$ ,  $b=2,255$ ,  $c=0,6809$  нм,  $\beta=120,45^\circ$  [13]

## **1.2.2. Квазібінарні системи**

### **1.2.2.1 Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$**

Система  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  досліджувалась неодноразово [14-17]. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  представлена на рис. 1.7. [14]. В системі утворюються перспективні потрійні напівпровідникові сполуки  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  та  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ , які привернули увагу завдяки своїм оптичним, електричним та

термічним властивостям з урахуванням можливості їх використання в електронній техніці, в якості фотоелектричних елементів та ін.

Мінерал  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  є родоначальником широкого класу сполук - аргіродитів [16], що об'єднуються подібною кристалічною структурою та відносяться до тетраедрично щільно упакованих фаз.

Особливості кристалічної структури аргіродитів зумовлюють наявність таких параметрів як високі значення іонної провідності, аномально низької теплопровідності, менші значення ширини забороненої зони, що відносить аргіродити до перспективних твердотільних провідників, термоелектриків, фотоелементів.

Результати робіт є однозначні щодо утворення тернарної сполуки  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  з постійним складом. Встановлено, що сполука  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  володіє конгруентним характером плавлення в межах 1213-1228 К та має поліморфне перетворення при 473-493 К [17-18].

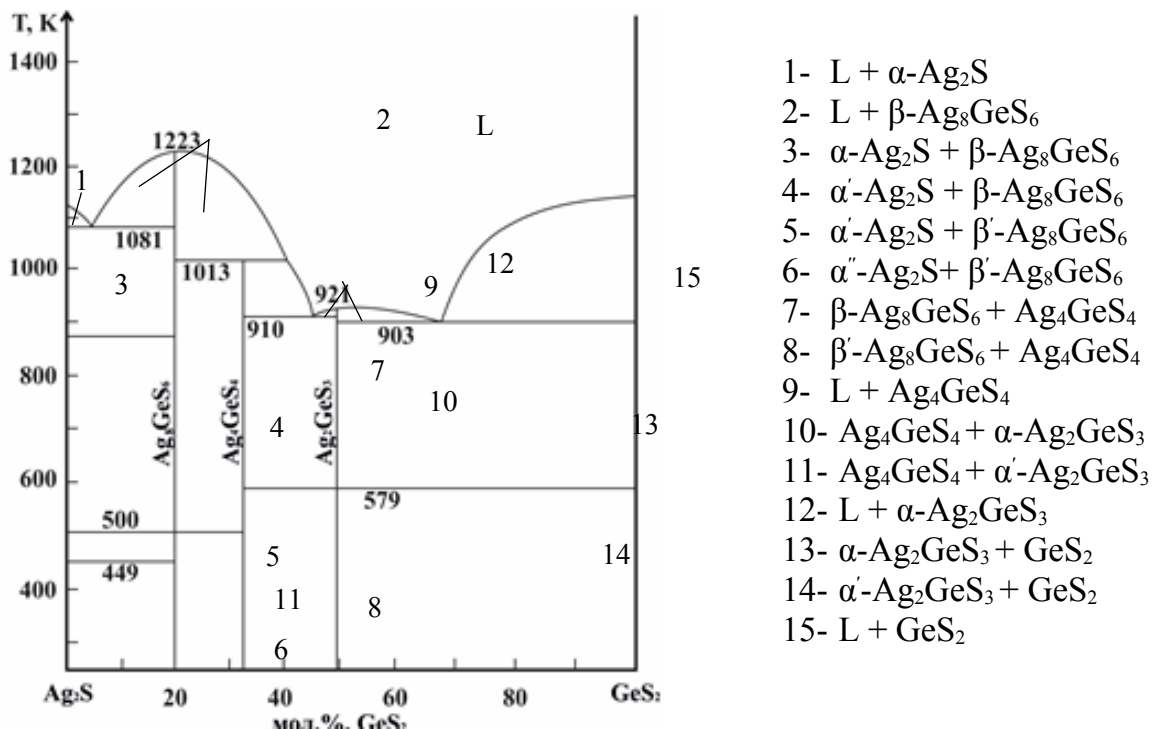


Рис.1.7. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  [16]

Згідно [19, 20], сполука  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  утворюється за твердофазним процесом при 593 К. Відомо [21], що вона кристалізується в ромбічній структурі. Згідно даних роботи [16] в системі утворюється три сполуки:  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  і  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$

конгруентно при 921 К і 1223 К відповідно;  $\text{Ag}_4\text{GeS}_4$  – інконгруентно за перитектичною реакцією  $L + \alpha\text{-Ag}_8\text{GeS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_4\text{GeS}_4$  при 1013 К.  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  має поліморфне перетворення при 579 К. Авторами [22] встановлено існування сполуки  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ , що є аналогічною за складом до  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$ . Згідно даних [21] сполука  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$  є інконгруентною й утворюється відповідно до перитектичної реакції  $L + \alpha\text{-Ag}_8\text{GeS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ , яка проходить при 1013 К.

Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих сполук системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  подані в табл. 1.3.

Таблиця 1.3.

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

Сполука		HTM- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$	BTM- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$	$\text{Ag}_2\text{GeS}_3$	$\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$	
ПГ		$Pna2_1$	$F-43m$	$Cmc2_1$	$Cc$	
Сингонія		орторомбічна	кубічна	ромбічна	моноклінна	
СП		oP60	cF60	oC24	mS220	
Параметри ґратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	1,5149	1,070	1,1790	2,6244
		<i>b</i>	0,7476	...	0,7064	0,6502
		<i>c</i>	1,0589	...	0,6338	2,5083
	Кутові	...	...	...	$\beta=109,91^\circ$	
Л-ра		[23]	[14]	[17]	[24]	

#### 1.2.2.2. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$

Фазові рівноваги в системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}$  [25] наведена на рис. 1.8 у повному інтервалі концентрацій (*a*) та в межах 0-30 мол. %  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (*b*), так як в роботі вихідними компонентами досліджуваної системи є сполуки  $\text{Ag}_2\text{S}$  та  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ .

В інтервалі 0-30 мол. %  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  утворюється чотири тернарні фази ( $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$  та  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ ) із п'яти:  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\text{AgPS}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$  [25]. Сполука  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  володіє конгруентним характером плавлення при 1092 К. Дві ( $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  та  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ) володіють інконгруентним характером плавлення і утворюються за перитектичними реакціями при 857 К та 740 К відповідно.  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$  з підвищенням температури перитектоїдно розкладається за реакцією

$\text{Ag}_3\text{PS}_4 \leftrightarrow \text{VTM-Ag}_7\text{PS}_6 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  при 803 К. Сполука  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  охолоджуючись розкладається при 574 К на  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$  та  $\text{HTM-Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ .  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  та  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$  кристалізуються у двох модифікаціях з температурами фазових переходів при 860 та 700 К відповідно. Між  $\text{Ag}_2\text{S}$  та  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  – евтектична взаємодія  $L \leftrightarrow \text{VTM-Ag}_2\text{S} + \text{VTM-Ag}_7\text{PS}_6$  при 1011 К, а два перитектичні процеси протікають за реакціями:  $L + \text{VTM-Ag}_7\text{PS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  (857 К) та  $L + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} \leftrightarrow \text{VTM-Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$  (740 К).

Склади та кристалографічні характеристики сполук системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$  подані в табл. 1.4. [25, 26-29].

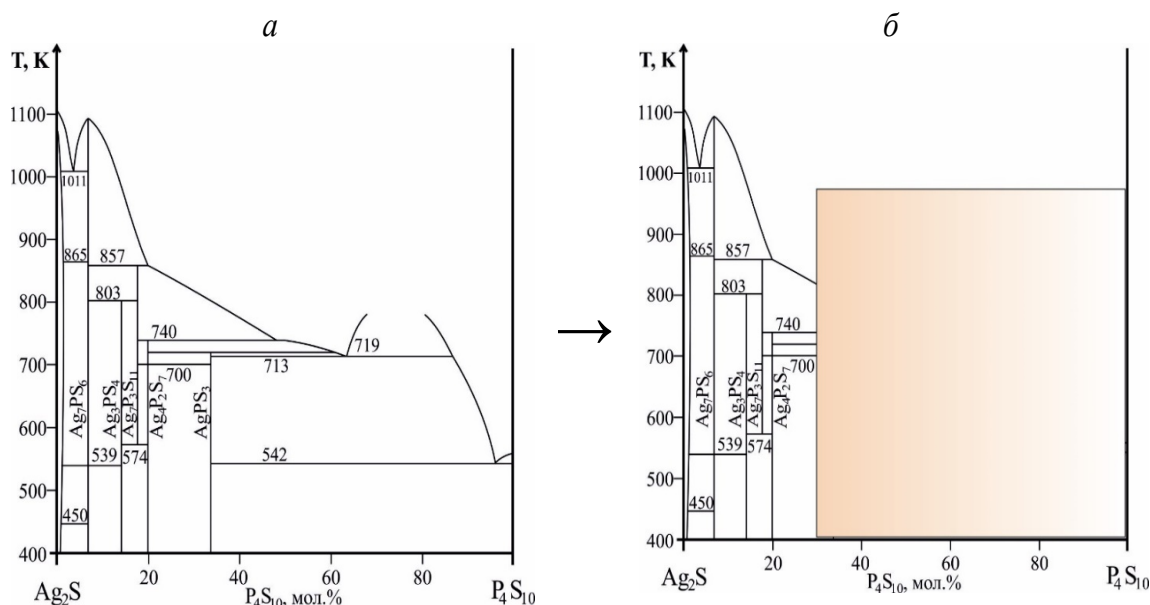


Рис.1.8. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}$  (б) [25]: а – у повному інтервалі концентрацій; б – в межах 0-30 мол. %  $\text{P}_4\text{S}_{10}$

Таблиця 1.4

Кристалографічні характеристики тернарних сполук перерізу  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$

Сполука		VTM- $\text{Ag}_7\text{PS}_6$	HTM- $\text{Ag}_7\text{PS}_6$	$\text{Ag}_3\text{PS}_4$	$\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$	$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$	
ПГ		$F-43m$	$P2_13$	$Pmn2_1$	$C2/c$	$C2/c$	
Сингонія		кубічна	кубічна	орторомб.	моноклінна	моноклінна	
Параметри	Лінійні, нм	a	1,0502	1,036	0,7650	2,3970	1,0778
		b	...	...	0,8680	0,6361	0,6534
		c	...	...	0,6509	2,4880	1,6211
Кутові		...	...		$\beta = 110,8^\circ$	$\beta = 106,8^\circ$	
Література		[26]	[27]	[25]	[28]	[29]	

### 1.2.2.3. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ [30]

При складі 60 мол. %  $\text{Ag}_2\text{S}$  – 20 мол. %  $\text{GeS}_2$  – 20 мол. %  $\text{P}_2\text{S}_5$  переріз  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{GeS}_2$  перетинається з перерізом між сполуками  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  та  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ . Всі інші перерізи розміщуватимуться в межах  $\text{P}_2\text{S}_5 - \text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{GeS}_2$  лише так як представлено на ізотермічному перерізі цієї квазіпотрійної системи (рис.1.9).

Між 10 однофазними полями, при 500 К ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_5$ ,  $\delta\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\beta\text{-Ag}_7\text{PS}_6$ ,  $\zeta\text{-Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\text{AgPS}_3$ ) лежить 17 областей двофазних рівноваг:  $\text{Ag}_2\text{S}-\beta$ ,  $\beta-\zeta$ ,  $\zeta\text{-Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{AgPS}_3$ ,  $\text{AgPS}_3-\alpha$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}-\delta$ ,  $\delta\text{-Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 - \text{GeS}_2$ ,  $\text{GeS}_2-\alpha$ ,  $\beta-\delta$ ,  $\zeta-\delta$ ,  $\zeta\text{-Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\zeta\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\zeta\text{-GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$ ,  $\text{AgPS}_3 - \text{GeS}_2$ , які поділяють концентраційний трикутник на 8 трифазних полів. При цій температурі, як видно із перерізу дуже велика розчинність на основі ВТМ- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (до 90 мол. %  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ ). Тому є значними двофазні області  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  та  $\text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ .

Синтезовані зразки за температури 500 К є двофазними як в частині  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ( $\text{Ag}_2\text{S} + \text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ), так і між  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  і  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$  ( $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ). Однак  $\text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (ПГ  $F\text{-}43m$ ) швидко, незалежно від умов відпалу та гарту, переходить у НТМ- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (ПГ  $P2_13$ ).

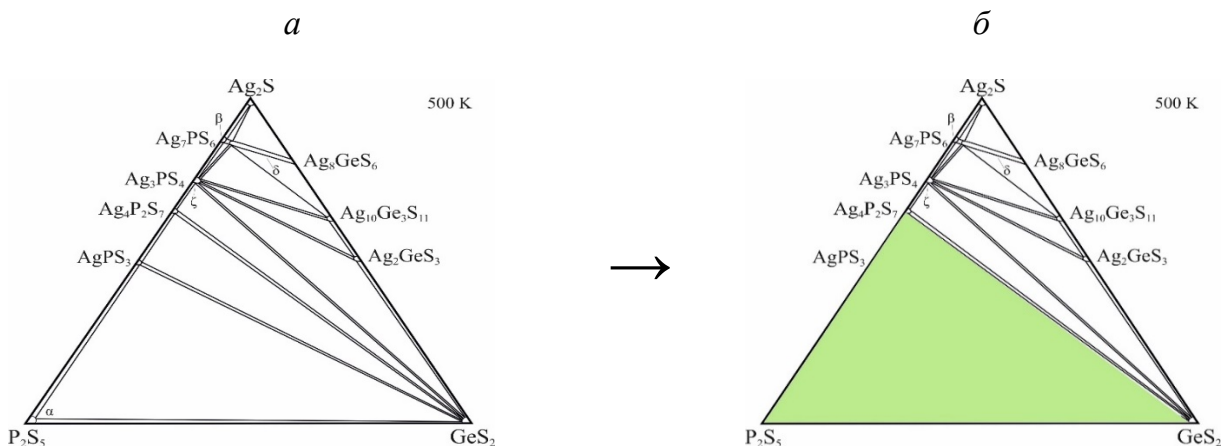


Рис.1.9. Ізотермічний переріз системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_{10} - \text{GeS}_2$  (а) та в частині  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$  (б) при 500 К



### 1.2.2.4. Система $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$

В літературі [30, 31], побудовано за результати ДТА та РФА систему  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$  (рис. 1.11.), яка є квалібінарним перерізом квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$  і характеризується повною взаємною розчинністю компонентів між ВТ-модифікаціями цих сполук ( $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ).

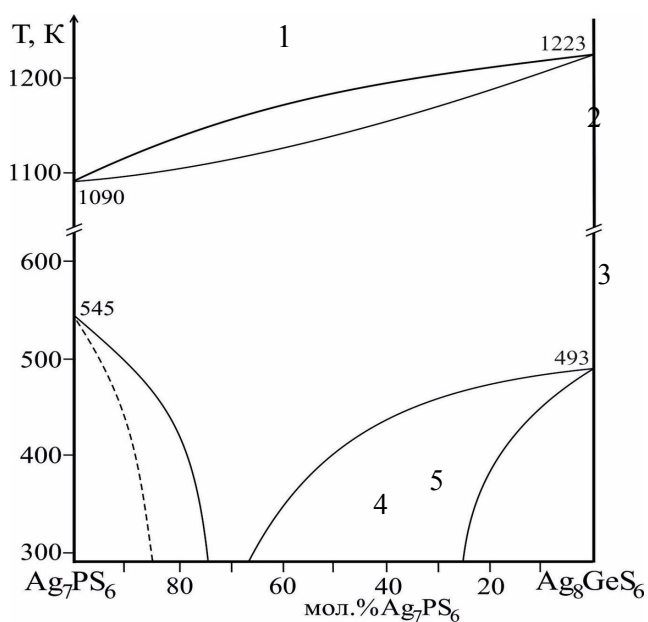


Рис.1.11. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (1 – L; 2 – L+ $\delta$ ; 3 –  $\delta$ ; 4 –  $\gamma$ ; 5 –  $\gamma+\delta$ ; 6 –  $\delta+\beta$ ; 7 –  $\beta$ )

На кривих ліквідусу та солідусу немає точок екстремуму (I тип за Розебомом). Як видно з цієї діаграми стану при 500 К двофазною є лише область в невеликому інтервалі від 90 мол. % до ~95 мол. %  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  між твёрдими розчинами ВТ модифікації

$\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ , (ПГ *F-43m*) та НТМ  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ , (ПГ *P213*), а не між НТ модифікаціями вихідних сполук.

### Висновки з літературного огляду

Діаграми стану подвійних систем вивчені повністю. У них утворюються сполуки різних складів, в тому числі  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{GeS}_2$ , які відносяться до дальтонідів і плавляться конгруентно.

При дослідженні квазіподвійної системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  встановлено утворення сполук з конгруентним характером плавлення  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  та  $\text{Ag}_4\text{GeS}_4$  з інконгруентним плавленням.

На перерізі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$  утворюються сполуки:  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ . І лише  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  утворюється конгруентно; всі інші за складнішим механізмом (твердофазно чи інконгруентно).

В квазіпотрійній системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$  взаємодію між сполуками досліджено при 500 К. Так як в цій системі одна із сполук ( $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ) існує вище 574 К, то в роботі встановлюватимуться рівноваги між заявленими сполуками при 670 К. Також досліджуватимуться фазові рівноваги між  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  та  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ .

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1. Характеристика вихідних речовин та методів синтезу

Синтез зразків досліджуваних систем  $\text{Ag} - \text{S}$ ,  $\text{Ge} - \text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$  проводили з простих речовин чистотою не менше 99,99 мас. %. Талій додатково очищали механічним шляхом від оксидної плівки. При синтезі зразків меркурійвмісних систем використовували попередньо отримані бінарні халькогеніди шляхом нагрівання вихідних простих речовин зі швидкістю 15 К/год до 670 К з витримкою 24 год, потім до 870 К (витримка 10 год), а тоді охолоджували до кімнатної температури.

Розраховані кількості вихідних простих, бінарних чи більш складних речовин зважували на аналітичних терезах ВЛР-200 з точністю до  $\pm 0,0001$  г. Загальна маса наважки становила від 0,7 до 1,5 г. Компонування шихти здійснювали у кварцові контейнери (попередньо промиті водними розчинами соди, нітратної кислоти, дистильованою водою та висушені) з допомогою калькової лійки для запобігання запилення верхньої частини контейнера і мінімізації втрати вихідних речовин. Вакуумований до залишкового тиску  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па кварцевий контейнер герметизували на киснево-газовому пальнику.

Виходячи з фізико-хімічних властивостей вихідних речовин був обраний однотемпературний метод синтезу, для якого використовували промислові печі типу СШОЛ-0.1,6/12-МЗ-У4-2 (ТУ 16.531.437-80) із системою регулювання і підтримки температури. Зразки спочатку нагрівали до температури 670 К зі швидкістю 30 К/год, за якої витримували впродовж доби (для зв'язування сірки), а потім до 1220 К із зупинками на 10 год через кожні 100 град. При максимальній температурі витримували 5 год. Охолоджували розплави з швидкістю 10 К/год до температури гомогенізуючого відпалу (500 або 670 К), який становив 250–500 год. Ампули з відпаленими сплавами гартували у холодній воді.

В додатку 2 наведено розрахунок наважок вихідних речовин для компоновки зразків перерізу  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ .

## 2.2. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенівські методи дослідження в хімії використовуються для вивчення структури кристалічних матеріалів та молекулярних сполук. Ці методи базуються на взаємодії рентгенівських променів з атомами у зразку, що дозволяє отримати інформацію про розташування атомів у кристалічній ґратці та їхні взаємодії. Рентгенівська кристалографія є потужним інструментом для вивчення хімічної структури різних матеріалів, включаючи білки, фармацевтичні сполуки, метали та мінерали.

### Фізичні основи рентгенівського фазового аналізу

У методі РФА використовується явище дифракції рентгенівських променів на кристалічних ґратках, застосовується випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda$ , що близька до величин міжатомних відстаней у кристалі. Принципи РФА В основі РФА лежать наступні принципи: порошкова дифракційна картина є індивідуальною характеристикою кристалічної речовини; кожна кристалічна фаза дає завжди однаковий дифракційний спектр, що характеризується набором міжплощинних відстаней  $d(hkl)$  і відповідних інтенсивностей ліній  $I(hkl)$ , що характерні тільки для певної кристалічної фази; рентгенодифракційний спектр від суміші індивідуальних фаз є суперпозицією їх дифракційних спектрів; по дифракційному спектру суміші можлива кількісна оцінка співвідношення кристалічних фаз, присутніх в зразку, що вивчається. Співвідношення інтенсивностей присутніх в конкретному зразку кристалічних фаз пропорційне вмісту фаз у ньому.

Проходження рентгенівських променів через речовину супроводжується різними видами взаємодії, одним з яких є розсіювання рентгенівських променів: речовина, яка піддається дії рентгенівського випромінювання, випускає вторинне випромінювання, довжина хвилі якого дорівнює довжині хвилі променів, що падають (когерентне розсіювання). Оскільки відстань між атомами близька до довжини хвилі вторинного когерентного випромінювання, то кристал може служити для нього дифракційною ґраткою. Кристал

представляють як просторову структуру, що складається з паралельних, рівновіддалених одна від одної площин ( $hkl$ ). Відповідно до розташування атомів у кристалічних ґратках систему паралельних площин можна проводити різним чином, при цьому будуть різними відстані  $d_{hkl}$  між сусідніми площинами. Якщо взяти одну з таких атомних площин і припустити, що на неї падає під кутом  $\theta$  рентгенівський промінь, то він буде вільно проходити через одноатомний шар, але за принципом Гюйгенса одночасно має місце і часткове відбиття променів під тим же кутом  $\theta$ . При заданій величині  $d_{hkl}$  різниця ходу між променями складає:  $\delta = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$ .

Обидва відбитих промені будуть максимально підсилюватися тільки в тому випадку, коли різниця ходу складає цілу кількість хвиль, тобто за умови  $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$ , де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $n$  – ціле число. Рівняння називається рівнянням Вульфа-Брега, а кут  $\theta$  – брегівським кутом. Це рівняння лежить в основі усіх рентгенівських методів дослідження кристалічних тіл. Його використовують для розрахунку міжплощинних відстаней  $d$ , які власне є характеристикою конкретної кристалічної ґратки. Виконання умови Вульфа-Брега при зміні кута падіння рентгенівського випромінювання реєструється на рентгенограмі виникненням максимуму. Інтенсивність цього максимуму відповідає інтенсивності відбитого променя, яка у свою чергу залежить від кількості атомів, що становлять це сімейство площин. Тому інтенсивність відбитого променя також є характеристикою об'єкту, що вивчається.

### **Якісний рентгенофазовий аналіз**

Якісний фазовий аналіз проводять порівнянням експериментальних значень міжплощинних відстаней і відносних інтенсивностей з еталонними рентгенограмами, оскільки кожна речовина має свою «картину» розташування ліній на рентгенограмі. Якісний рентгенофазовий аналіз дозволяє розділяти і ідентифікувати окремі фази гетерогенної системи. Об'єктами дослідження у фазовому аналізі є метали, сплави, хімічні сполуки, мінерали, руди. За

допомогою рентгенофазового аналізу можна визначати склад неметалічних включень в металах (оксидів, сульфідів, нітриду, карбідів), розподіл легуючих елементів у багатофазних сплавах. Широке застосування рентгенофазового аналізу пояснюється добре розробленою теорією, простотою приготування зразків, відносною експресністю отримання якісних результатів, можливістю використання полікристалічного матеріалу, можливістю масових аналізів та розрізнення поліморфних модифікацій, можливістю отримання з експериментальної дифрактограми, разом з даними про фазовий склад, даних про структурні характеристики окремих фаз і їх кількість. Якісний РФА – це ідентифікація кристалічних фаз на основі властивих їм значень міжплощинних відстаней  $d_{hkl}$  і інтенсивності ліній  $I_{hkl}$  дифрактограми. Кожна фаза має свою кристалічну ґратку і характеризується тільки її властивим набором міжплощинних відстаней  $d_{hkl}$ , що визначаються з формули рівняння Вульфа-Брега. Рентгенограма багатофазної системи є результатом накладення ліній різних фаз. Визначення фазового складу досліджуваної речовини проводять шляхом порівняння експериментального набору значень  $2\theta$ ,  $d_{hkl}$  і  $I/I_0$  знайдених з рентгенівських спектрів із табличними значеннями, що представлені в різних базах даних [32].

Дослідження (ідентифікаційно) кристалічної структури потрійних сульфідів та при побудову ізотермічних перерізів квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$  проводили рентгенофазовим методом аналізу. Проводився він шляхом порівняння порошкограм зразків між собою та з отриманими еталонними і теоретично розрахованими (програма Powder Cell 2.3 [33]) порошкограмами бінарних та тернарних сполук. Дифрактограми одержували з допомогою дифрактометра ДРОН 4-13 [34,] ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання,  $\text{K}_\beta$ -фільтр – Ni, зйомка по точках в інтервалі кутів  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  у кроковому режимі сканування ( $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$ ), час експозиції в кожній точці – 3-5 с).

### 2.3. Диференціально-термічний аналіз (ДТА)

Диференціально-термічний аналіз (ДТА) – це метод дослідження, який використовується для вивчення фізико-хімічних властивостей матеріалів шляхом вимірювання залежності температури від часу або температури від іншої змінної під час нагрівання або охолодження. Цей метод дозволяє виявити фазові перетворення, кристалізацію, плавлення, окислення та інші процеси, що відбуваються в матеріалі.

При диференціальному термічному аналізі записують температуру зразка і різницю температур між зразком і еталоном, який не має фазових перетворень. До початку перетворення зразок і еталон рівномірно нагріваються і при правильно вибраному еталоні різниця температур між ними близька до нуля.

Під час перетворення швидкість нагрівання або охолодження зразка змінюється (наприклад, в разі ізотермічного процесу температура зразка залишається постійною), а еталон продовжує нагріватися або охолоджуватися. Тому різниця температур зразка і еталону зростає і досягає максимуму до моменту кінця перетворення. Надалі температура швидко зменшується до значення, близького до нуля. Таким чином, на диференціальній кривій з'являється екстремум, який відповідає кінцю перетворення [35].

Зразки систем  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$  досліджували методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) на установці, яка складалася з печі із регульованим нагрівом «Термодент-03» фірми НТФ Прогрет, блоку підсилення сигналу термопар (Pt/Pt-Rh термопара). Рівномірний нагрів печі здійснювали за допомогою програмного управління, зі швидкістю 10 К/хв, охолодження – в інерційному режимі. Максимальна температура нагріву становила 1270 К, що є граничною для використаної апаратури. Як еталон використовували  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , попередньо прожарений тривалістю 10 год при 1270 К, а реперними речовинами виступали Sn, Cd, Te, Sb, NaCl, Ge, Ag і Cu. Досліджувані зразки, реперні речовини та еталон завантажували у контейнери Степанова, які вакуумували до залишкового тиску  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па і запаювали. Маса досліджуваної речовини становила  $\sim 1$  г.

## Висновки до методики експерименту

У розділі описана методика експерименту, включаючи характеристику вихідних речовин та методу синтезу сплавів в межах досліджувальної системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$ . Максимальна температура синтезу складала 1270 К, відпал протягом 10 годин здійснювали при 670 К.

Для аналізу структури кристалічних матеріалів та молекулярних сполук використовувався рентгенофазовий аналіз, який базується на дифракції рентгенівських променів на кристалічних ґратках (установка ДРОН 4-13  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання,  $\text{K}_\beta$ -фільтр – Ni, зйомка по точках в інтервалі кутів  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  у кроковому режимі сканування ( $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$ ), час експозиції в кожній точці – 3-5 с).

Для вивчення фізико-хімічних властивостей сплавів використовувався диференціально-термічний аналіз (ДТА), шляхом вимірювання залежності температури від часу під час нагрівання або охолодження (установка, яка складається з печі із регульованим нагрівом «Термодент-03» фірми НТФ Прогрет, блоку підсилення сигналу термопар (Pt/Pt-Rh термопара).



### РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для вивчення фізико-хімічної взаємодії у системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$  необхідна інформація про обмежуючі сторони. Такими обмежуючими є системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$  [25] і  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  [16]. Перша обмежуюча це частина системи

$\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}(2\text{P}_2\text{S}_5)$ , в якій утворюються п'ять сполук; в межах заданих складів знаходиться чотири сполуки (рис. 3.1, а):  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ , та  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$  (остання відповідає 20 мол. %  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ ). Для кращого сприйняття цю частину системи розтягуємо до 100 мол. % (рис. 3.1. б).

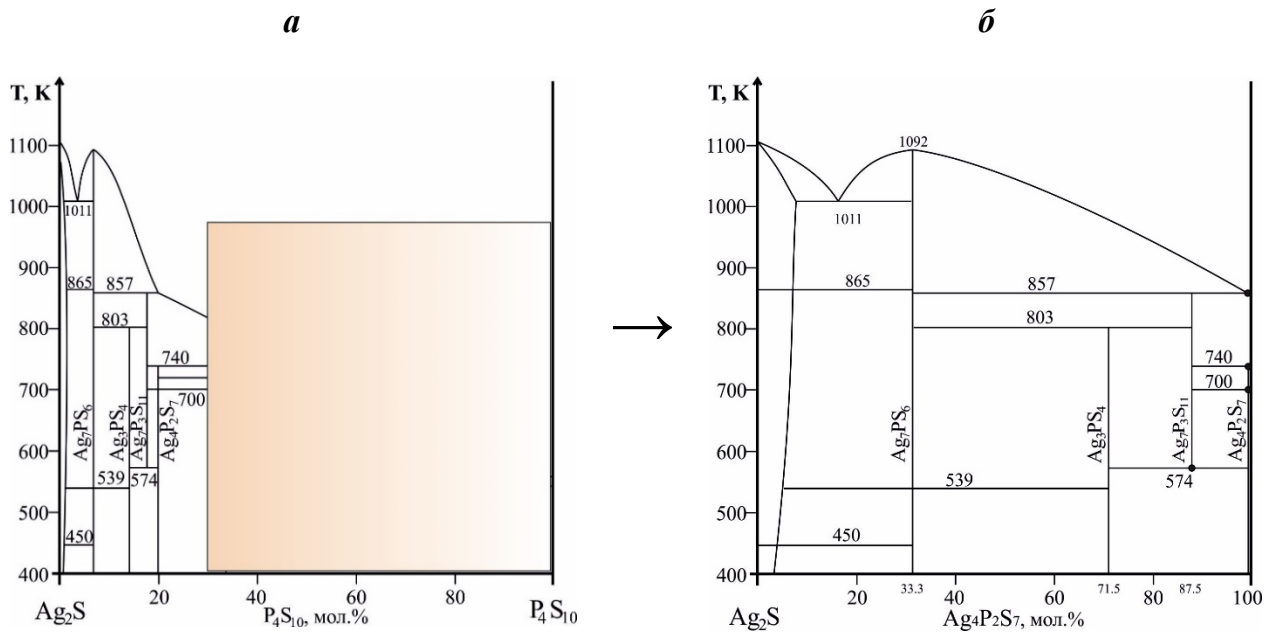


Рис. 3. 1. Діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ :  
в інтервалі 0-100 мол.%  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (а) [25] та 0-100 мол.%  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$  (б)

#### 3.1. Ізотермічний переріз системи при 670 К

Попередньо досліджено ізотермічний переріз системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{GeS}_2$  при 500 К [30], де між між 10 однофазними полями ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\alpha\text{-P}_2\text{S}_5$ ,

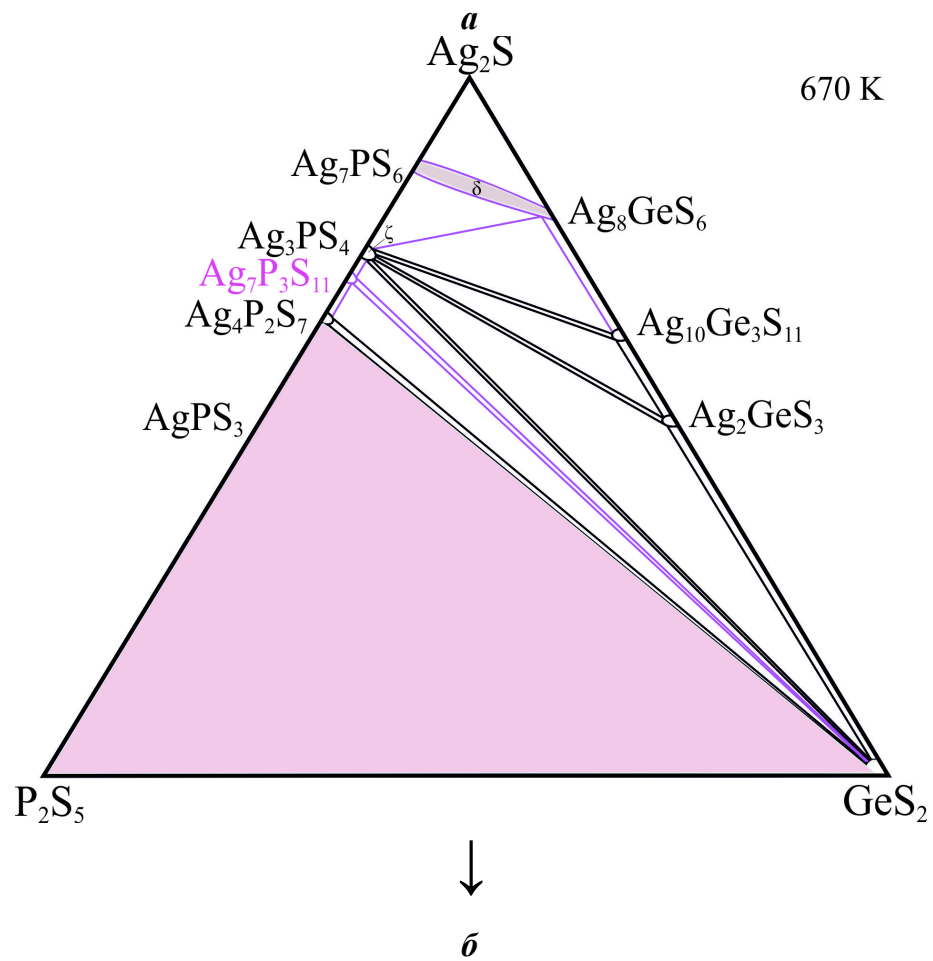
$\delta$ -  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\text{AgPS}_3$ ) лежать 17 областей двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на 8 трифазних полів. При цій температурі, як видно із перерізу  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  дуже велика розчинність на основі ВТМ- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ПГ  $F-43m$  (до 90 мол. %  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ ). Тому є значними двофазні області  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  та  $\text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ .

Так як сполука  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  існує в інтервалі 574 (температура твердофазного утворення)-857 К (температура перитектичного розпаду), тому виникла необхідність провести дослідження взаємодії при температурах близьких до 600-700 К.

Побудований за результатами РФА ізотермічний переріз системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{GeS}_2$  при 670 К наведено на (рис. 3.2, а), а в межах  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$  – на рис. 3.2, б.

Якщо між сполуками аргіродитного типу по перерізу  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (рис. 1.11 [30, 31]) при 500 К присутні тверді розчини на основі НТМ- $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  (ПГ  $P213$ ), ВТМ- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (ПГ  $F-43m$ ) та двофазна область між ними, то при 670 К існує лише необмежений ряд твердих розчинів кубічної структури (ВТМ- $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ , ПГ  $F-43m$ ). Це відображається і на ізотермічному перерізі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$  при 670 К: маємо  $\delta'$ -твердий розчин між високотемпературними модифікаціями сполук  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  та  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , які є ізоструктурними. Через що між трьома сполуками  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  та  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  існує двофазна область.

Отже, при 670 К 8 однофазних полів ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{GeS}_2$ ) утворюють 12 областей двофазних рівноваг ( $\text{Ag}_2\text{S} + \delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ,  $\delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 + \text{GeS}_2$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{GeS}_2$ ), які поділяють концентраційний трикутник на 5 полів трифазних взаємодій ( $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{GeS}_3 + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \zeta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{GeS}_2$ ).



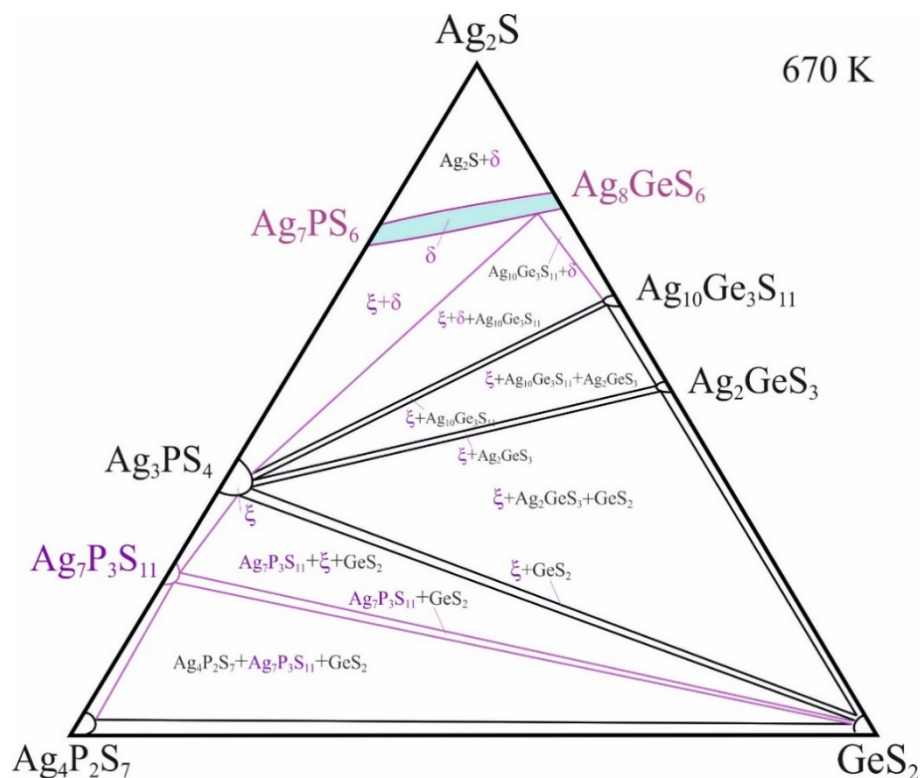


Рис. 3.2. Ізотермічний переріз підсистеми  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$  при 670 К

### 3.2. Політермічний переріз $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

Першим політермічним перерізом, що побудований в досліджуваній системі, є переріз  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (рис. 1.11) [30,31].

Наступний політермічний переріз  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , який нами побудовано, є двофазною рівновагою в підсолідусній області. На це вказують ізотермічні перерізи при 500 та 670 К.

Результати РФА зразків системи  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  у вигляді типових дифрактограм наведені на рис. 3.3. Вони підтверджують результати роботи [31]; а саме, що в підсолідусній області цей переріз є двофазною рівновагою.

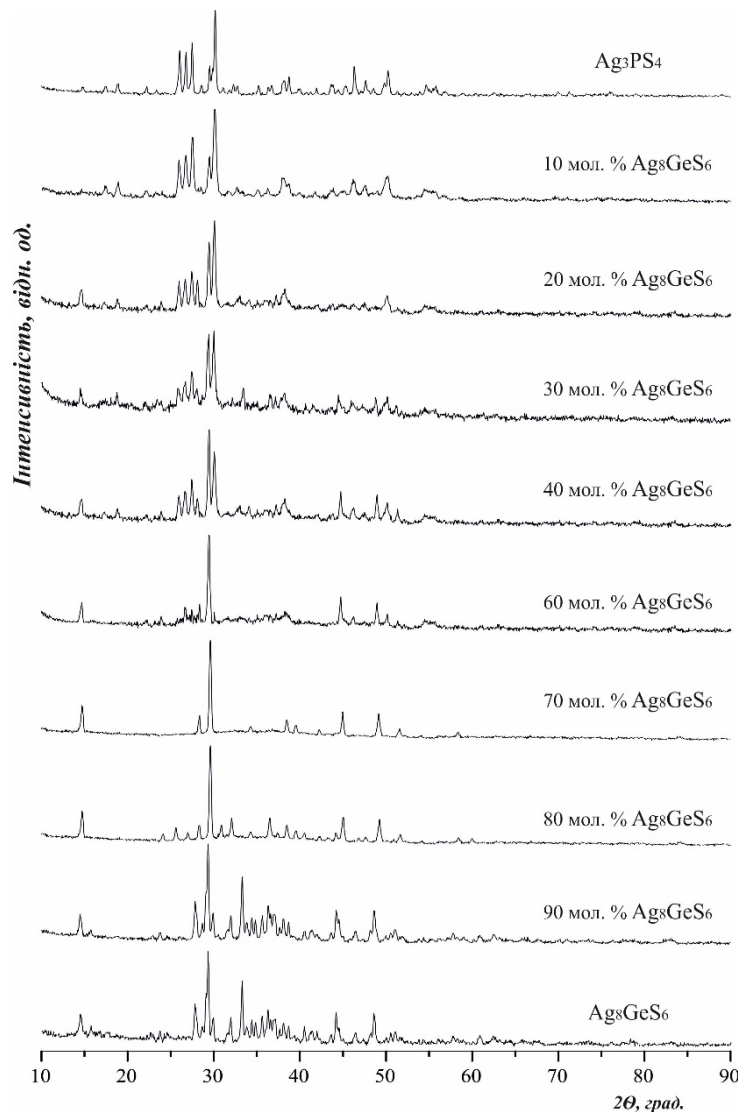


Рис. 3.3. Дифрактограми зразків політермічного перерізу  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

До 50 мол. %  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  сплави є двофазними ( $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ). Кубічна структура ПГ  $F-43m$  характерна для зразків складів, близьких до 70 мол. %  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . Поблизу аргіродитної сполуки незважаючи на відпал при 670 К з пониженням температури до кімнатної ВТМ- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (ПГ  $F-43m$ ) переходить доволі швидко в НТМ- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ( $Pna2_1$ ). Процес евтектоїдного розпаду ВТМ- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ( $\delta\text{-Ag}_8\text{GeS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \delta\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ ) добре видно на рис. 3.4.

Цей переріз є частиною значного двофазного поля в підсолідусній області ( $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \delta\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ ).

Діаграма стану перерізу  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , що побудована за результатами ДТА, наведена на рис. 3.4.

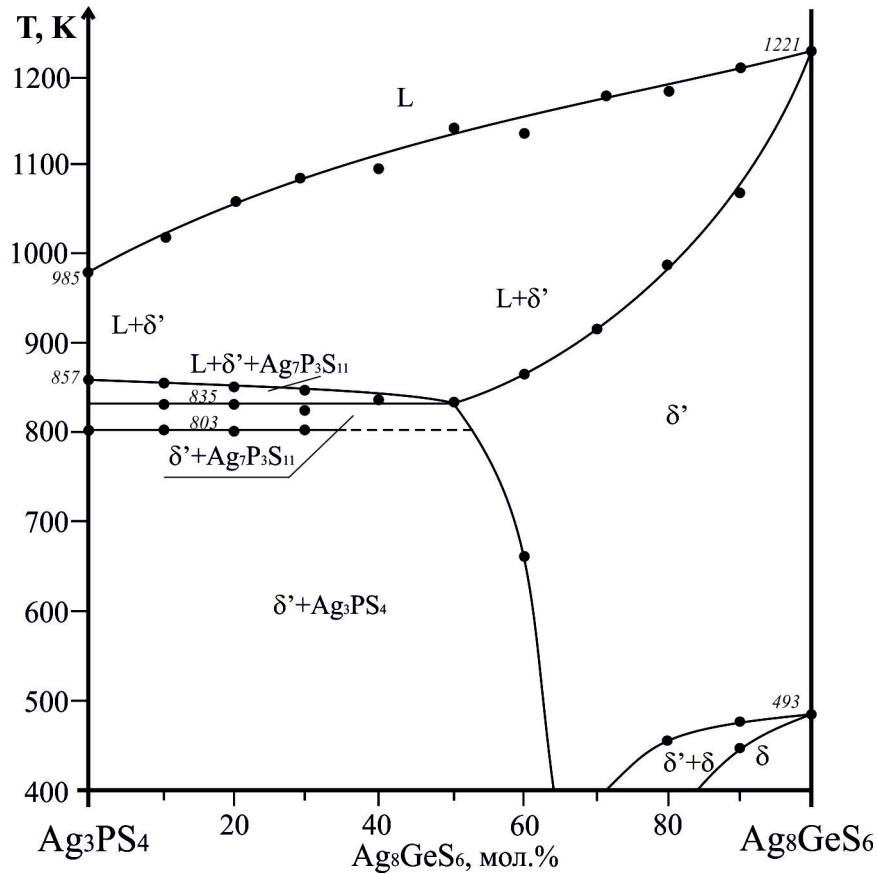


Рис.3.4. Діаграма стану політермічного перерізу  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

Крива первинної кристалізації твердого розчину  $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$  опускається від ліквідусу сполуки  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  до точки ліквідусу складу сполуки  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ . Від температури перитектики з обмежуючої (857 К), якій відповідає процес  $L + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} \leftrightarrow \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  перерізу  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}(2\text{P}_2\text{S}_5)$ , опускається крива вторинної кристалізації  $L + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  на перитектичну площину процесу  $L + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 \leftrightarrow \delta' - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ . Горизонталь при 803 К належить твердофазному утворенню  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ . Розчинність на основі  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  становить ~40 мол. % при температурі відпалу (670 К). Від 493 К починається евтектоїдно розпадатися ВТМ- $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ( $\delta - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \delta - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ). Температури фазових перетворень наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1.

Температури фазових перетворень в сплавах перерізу  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

№	Склад, мол. %		Температура К
	$\text{Ag}_3\text{PS}_4$	$\text{Ag}_8\text{GeS}_6$	
1	100	0	803, 857, 900

2	90	10	800, 832, 852, 1020
3	80	20	803, 834, 850, 1051
4	70	30	801, 835, 845, 1080
5	60	40	840, 1090
6	50	50	835, 1110
7	40	60	660, 842, 1100
8	30	70	425, 900, 1147
9	20	80	450, 953, 1156
10	10	90	440, 490, 1200
11	0	100	493, 1223

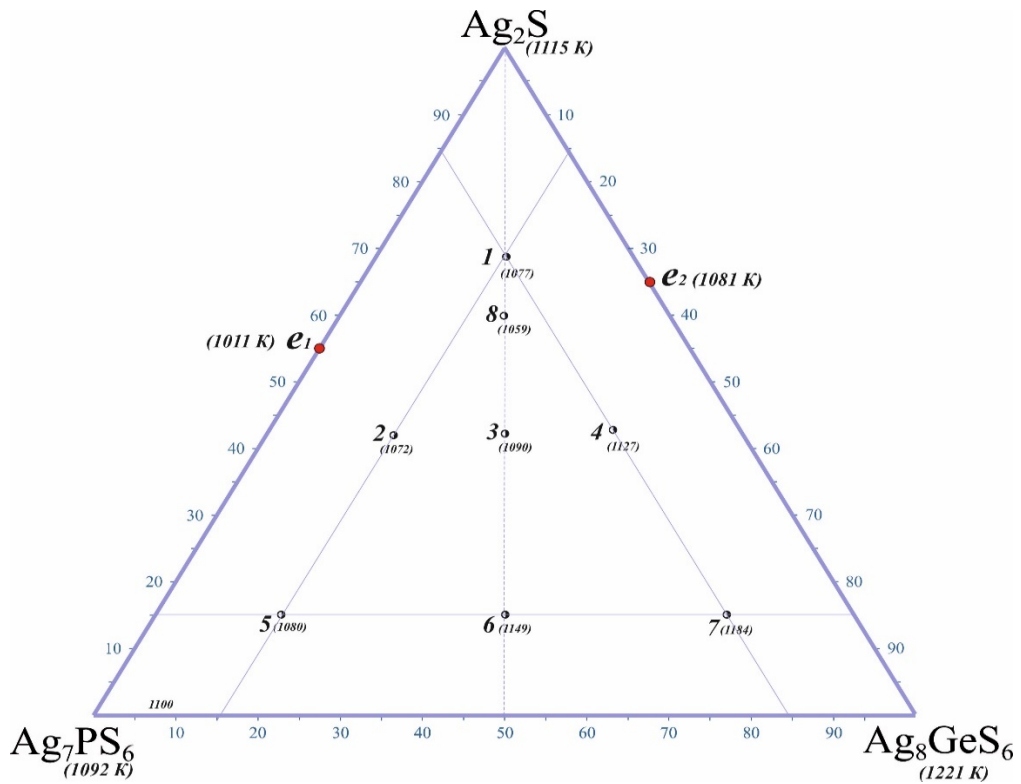
### 3.3. Проекція поверхонь ліквідуса

#### 3.3.1. Підсистема $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

Побудовано в роботі дві проекції поверхонь ліквідуса для підсистем  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  та  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  з використанням результатів РФА та ДТА. В літературних джерелах є відомості, що до взаємодії компонентів в усіх трьох обмежуючих сторонах першої підсистеми та двох другої. В цій роботі побудовано політермічний переріз  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , який є третьою обмежуючою другої підсистеми.

Для вивчення взаємодії у підсистемі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  було синтезовано 7 сплавів (рис. 3.5, *a*). Склади сплавів підбирали таким чином, щоб вони рівновіддалено лягали на прями, що відповідають ізоконцентрамам 15 мол. % кожного компонента та один – вздовж висоти трикутника цієї підсистеми від  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Взаємодія між  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$  [27] та  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  [17] є евтектичного типу, а між  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  утворюється неперервний рядів твердих розчинів [31,30].

*a*



↓  
 $\delta$

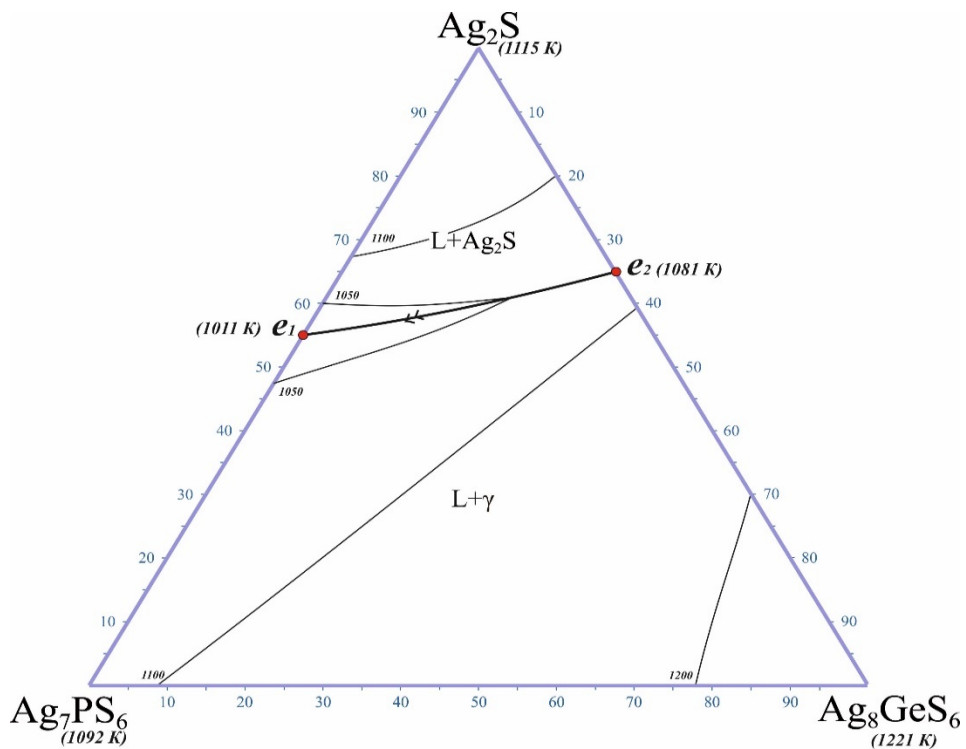


Рис. 3.5. Поверхня ліквідусу підсистеми  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

Температури первинної кристалізації сплавів (табл. 3.2) у комплексі з літературними даними використовувалися для побудови проєкції поверхні ліквідусу. За результатами, що одержано з врахуванням експериментальних



даних термічного аналізу, побудовано проекцію ліквідусу на концентраційний трикутник квазіпотрійної підсистеми  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (рис. 3.5, б). Діаграма стану цієї системи відноситься до типу діаграм стану з моноваріантною евтектичною рівновагою  $L \leftrightarrow \text{BTM-Ag}_2\text{S} + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ , що обмежена двома квазіподвійними системами  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$  та  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  евтектичного типу, та системою  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , в якій утворюються неперервні ряди твердих розчинів ( $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ -твердий розчин) на основі тернарних сполук. Первинній кристалізації BTM  $\text{Ag}_2\text{S}$  відповідає поверхня:  $\text{Ag}_2\text{S} - e_1 - e_2 - \text{Ag}_2\text{S}$ , а первинній кристалізації  $\delta'$ -твердого розчину на основі  $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$  – поверхня:  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - e_1 - e_2 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . Евтектичний процес  $L \leftrightarrow \text{BTM-Ag}_2\text{S} + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$  проходить в інтервалі температур 1081-1011 К зі сторони  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , а тому є моноваріантним (лінія моноваріантної рівноваги  $e_1 - e_2$ ).

Таблиця 3.2.

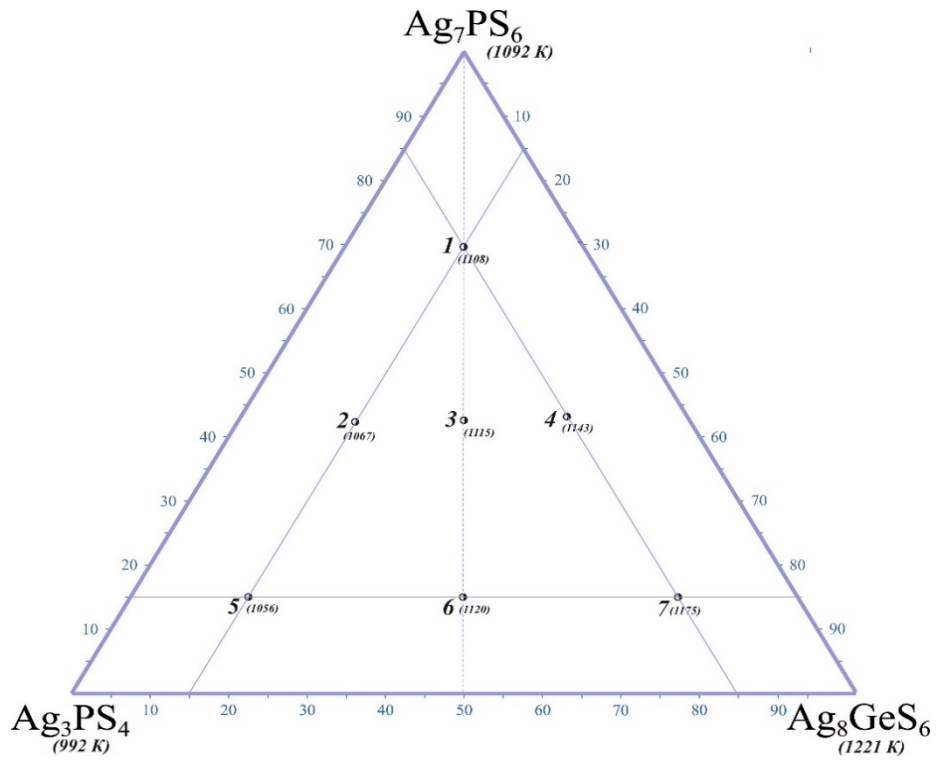
Температура фазових перетворень в межах  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

№	Склад, мол. %			Температура, К
	$\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{Ag}_7\text{PS}_6$	$\text{Ag}_8\text{PS}_6$	
1	70	15	15	1077, 1062
2	42.5	42.5	15	1072, 1035
3	42.5	27.5	28	1090, 1057
4	42.5	15.5	42	1127, 1102
5	15	70	15	1080, 1037
6	15	41	44	1149, 1072
7	15	16	69	1184, 1126
8	60	20	20	1059, 1048

Наступною вивчалася підсистема  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , так як всі три її обмежуючі побудовані (дві відомі з літератури; третя побудована нами). Було синтезовано 7 сплавів (рис. 3.6, а), аналогічно до попередньої підсистеми.

### 3.3.2. Підсистема $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

*a*



***b***

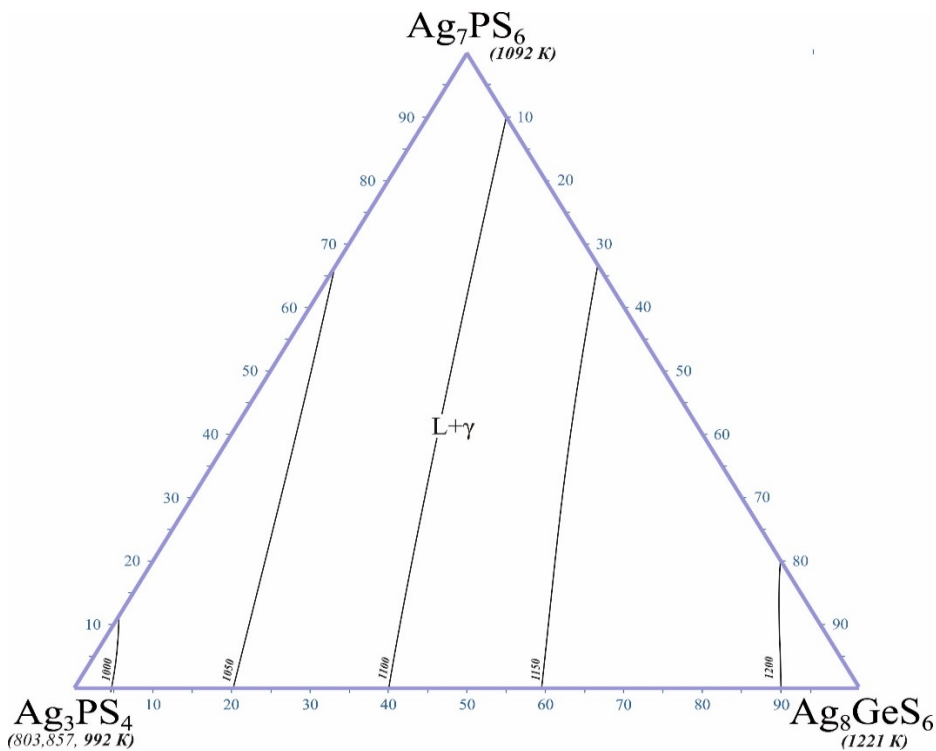


Рис. 3.6. Поверхня ліквідусу підсистеми  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$

За результатами літературних джерел та даних дослідження (рис. 3.3) синтезованих зразків побудовано проекцію поверхні ліквідусу (рис. 3.6, *b*), яка

складається з одного поля первинної кристалізації фази  $\delta'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$  – твердого розчину, що утворюється між ВТМ сполук  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  та  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  кубічної структури, що демонструє побудована діаграма стану цього політермічного перерізу (рис. 3.4).

Таблиця 3.3.

Температури фазових перетворень в межах  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  –  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$  –  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$

№	Склад, мол. %			Температура, К
	$\text{Ag}_3\text{PS}_4$	$\text{Ag}_7\text{PS}_6$	$\text{Ag}_8\text{PS}_6$	
1	15	70	15	1108
2	42.5	42.5	15	1067
3	28	42.5	29.5	1115
4	17.5	42.5	40	1153
5	70	15	15	1056
6	42.5	15	42.5	1120
7	15	15	70	1175

### Висновки експериментальної частини

Побудовано за результатами РФА отриманих сплавів та літературними даними ізотермічний переріз підсистеми  $\text{Ag}_2\text{S}$  –  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$  –  $\text{GeS}_2$  при 670 К; виявлено одну додаткову рівновагу в цій системі  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  –  $\text{GeS}_2$ .

Побудовано за результатами РФА та ДТА діаграму стану політермічного перерізу  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$  –  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , яка виявилась триангулюючою підсолідосним області (двофазною).

Побудовано дві проекції поверхонь ліквідуса для підсистем  $\text{Ag}_2\text{S}$  –  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  –  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  та  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$  –  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  –  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  з використанням літературних даних та результатів РФА та ДТА синтезованих зразків. В першій підсистемі первинно кристалізується дві фази ( $\text{Ag}_2\text{S}$  та  $\delta'$ -твердий розчин на основі ВТМ ПГ (*F-43m*)  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  та  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ( $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ )). В другій підсистемі продовжує кристалізуватись  $\delta'$ -твердий розчин ( $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ).

## ВИСНОВКИ

Для вивчення фізико-хімічної взаємодії у системі  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$  використовували інформацію про обмежуючі сторони  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$  і  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ . Перша обмежуюча це частина системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}$  ( $2\text{P}_2\text{S}_5$ ), в якій утворюються п'ять сполук; в межах заданих складів знаходиться чотири сполуки:  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$ ,  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ , та  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$  (остання відповідає 20 мол. %  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ ). В другій  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  утворюються три сполуки:  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Ag}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ . Так як сполука  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  існує в інтервалі 574 (температура твердофазного утворення)-857 К (температура перитектичного розпаду), тому виникла необхідність провести дослідження взаємодії при температурах близьких до 600-700 К.

Побудований за результатами РФА ізотермічний переріз системи при 670 К наведено в межах  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{GeS}_2$ . При цій температурі утворюються 8 однофазних полів ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ,  $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{GeS}_2$ ) утворюють 12 областей двофазних рівноваг ( $\text{Ag}_2\text{S} + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ,  $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4$ ,  $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3 + \text{GeS}_2$ ,  $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ,  $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{GeS}_2$ ), які поділяють концентраційний трикутник на 5 полів трифазних взаємодій ( $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ,  $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{GeS}_3 + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \zeta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{GeS}_2$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{GeS}_2$ ).

Побудовано політермічний переріз  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . Цей переріз є двофазною рівновагою в підсолідусній області. Крива первинної кристалізації твердого розчину  $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$  (кубічна структуру ПГ  $F-43m$ ) опускається від ліквідусу сполуки  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  до точки ліквідусу складу сполуки  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ . Від температури перитектики з обмежуючої (857 К), якій відповідає процес  $\text{L} + \text{Ag}_7\text{PS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  перерізу  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}$  ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ), опускається крива вторинної кристалізації  $\text{L} + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  на перитектичну площину процесу

$L + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 \leftrightarrow \delta' - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ . Горизонталь при 803 К належить твердофазному утворенню  $\text{Ag}_3\text{PS}_4$ . Розчинність на основі  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  становить ~40 мол. % при температурі відпалу (670 К). Від 493 К починається евтектоїдно розпадатися  $\text{VTM} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  ( $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ ). Побудовано проекції поверхонь ліквідуса двох підсистем  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  і  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  з використанням літературних даних по обмежуючих  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2$  та по результатах власних досліджень політермічного перерізу  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . Побудована діаграма стану системи  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  відноситься до типу діаграм стану з моноваріантною евтектичною рівновагою  $L \leftrightarrow \text{VTM} - \text{Ag}_2\text{S} + \delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ , що обмежена двома квазіподвійними системами  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$  та  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  евтектичного типу, та системою  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , в якій утворюються неперервні ряди твердих розчинів ( $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ -твердий розчин) на основі тернарних сполук. Проекція поверхні ліквідуса наступної підсистеми  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  складається з одного поля первинної кристалізації фази  $\delta' - \text{Ag}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$  - твердого розчину, що утворюється між ВТМ сполук  $\text{Ag}_7\text{PS}_6$  та  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  кубічної структури (ПГ *F-43m*).

**Апробація результатів та публікації.** За деякими матеріалами роботи опубліковані тези в матеріалах VIII Міжнародної науково-практичної конференції «ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ», 18-19 жовтня 2024 р., м. Луцьк (Березнюк О.П., **Зінич І.Б.**, Невидюк В.С., Алрікік М., Піскач Л.В. Взаємодія германій(станум)(IV) та фосфор(V) сульфідів з високим вмістом аргентум(I) сульфідів при 500 К. С. 12-13).

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. <https://corelamps.com/elementy/arhentum/>
2. <http://surl.li/egyeqi>
3. <http://surl.li/tgucwd>
4. <http://surl.li/uwdsrg>
5. Sharma R. C., Chang Y. A. The Ag – S (silver-sulfur) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1986. Vol. 7, № 3. P. 263–269.
6. Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Churkin A.V., Rempel A.A. Hightemperature X-ray diffraction and thermal expansion of nanocrystalline and coarsecrystalline acantite  $\infty$  – Ag<sub>2</sub>S and argentite  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18. № 6. P. 4617–4626.
7. Yakisheva N. P. *Phase Diagrams of Binary Metallic Systems: Handbook*. Vol. 1. Moscow: Mashinostroenie, 1996. 992 p.
8. Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., Iida H., Mori M., Savrasov S. Electronic structure of Ag<sub>2</sub>S, band calculation and photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*. 2003. № 158. C. 167–175.
9. Blanton T., Misture S., Dontula N., Zdzieszynski S. In situ high-temperature X-ray diffraction characterization of silver sulfide, Ag<sub>2</sub>S. *Materials Science*. 2011. Vol. 26, № 2. P. 114–116. DOI: <https://doi.org/10.1154/1.3583564>
10. H. Spandau, P. Klanberg, Ueber das thermische Verhalten der Sulfide des Germaniums, *Z.anorg. Allg. Chem.* 295, (5-6), S. 113-122. 1958
11. Liu Chun Hua, A. S. Pashinkin, A. V. Novoselova, Research on the system Ge – S (russ.Dokl. Akad. Nauk SSSR, 151(6), 1335 (1963).
12. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von H.T.-GeS<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica. Section B*. 1975. № 31. P. 2060–2064.
13. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von L.T.-GeS<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica. Section B*. 1976. Vol. 32, № 4. P. 1188–1192.
14. Gorochov O. Les composes Ag<sub>8</sub>MX<sub>6</sub> (M=Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te). *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1968. Vol. 6. P. 2263–2275.

15. Кохан О. П. Взаємодія в системах  $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn; X} - \text{S, Se}$ ) і властивості сполук: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. Ужгород, 1996. 21 с.
16. A.V. Novoselova, V. P. Zlomanov, S. G. Karbanov, O. V. Matveyev, A. M. Gas'kov, Physico-chemical study of the germanium, tin and lead chalcogenides, *Progress in Solid State Chem.*, Oxford: Pergamon Press 7, 85 (1972).
17. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites-a new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14, 241-248.
18. 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.
19. Salaeva Z. Yu., Movsum-zadeh A. A., Bagirov A. I., Skoropanov A. S. "Triple system  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{S}$ ." *Inorganic Materials*, 1988, Vol. 33, No. 5, p. 1262–1267.
20. Movsum-zadeh A. A., Salaeva Z. Yu., Allazov M. R. "Triple system  $\text{Ag} - \text{Ge} - \text{S}$ ." *Journal of Inorganic Chemistry*, 1987, Vol. 34, No. 9, p. 2324–2330.
21. Nagel A., Range K.-J. Verbindungs bildung im System  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{AgI}$ . *Zeitschrift für Naturforschung B.* 1978. Vol. 33. P. 1461–1464.
22. Kawaguchi T. Photoinduced surface deposition of Ag on Ag-rich  $\text{Ag} - \text{Ge} - \text{S}$  films: Optimal Ag content and film thickness for applications in optical recording devices. *Applied Physics Letters.* 1998. Vol. 72. P. 161–163.
23. Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . *Monatshefte für Chemie.* 1977. Vol. 108. P. 901–913.
24. Жбанков О. Є., Парасюк О. В., Федорчук А. О., Токайчук Я. Є., Олексеюк І. Д. Кристалічні структури сполук  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$  та  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ . *Львівські хімічні читання – 2007: збірн. наук. праць, м. Львів, 30 трав.-1 черв. 2007 р. Львів, 2007. С. 43.*

25. Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide–tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *Journal of Alloys and Compounds*. 1992. Vol. 189. P. 209–215.
- thermochemisches Verhalten von  $\text{Ag}_7\text{MX}_6$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ). *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1980. Vol. 35 b. P. 1268–1271. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1980-1019>
26. Blachnik R., Wickel U. Phasenbeziehungen im System Ag–As–S und thermochemisches Verhalten von  $\text{Ag}_7\text{MX}_6$ -Verbindungen ( $\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ). *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1980. Vol. 35 b. P. 1268–1271. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1980-1019>
27. Kuhs W. F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – A new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Materials Research Bulletin*. 1979. Vol. 14, № 2. P. 241–248. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90125-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90125-9)
28. Toffoli P., Khodadad P., Rodier N. Structure du tetrathiomonophosphate(V) heptathiodiphosphate(V) d'argent. *Acta Crystallographica B*. 1982. Vol. 38. P. 2374–2378. DOI :<https://doi.org/10.1107/S0567740882008838>
29. Toffoli P., Khodadad P., Rodier N. Structure Cristalline du Pyrothiophosphate d'Argent,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ . *Acta Crystallographica B*. 1977. Vol. 33. P. 1492–1494.
30. Березнюк О. П. Фазові рівноваги, склоутворення і властивості проміжних фаз у системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 (\text{P}_2\text{S}_5)$  : дис.... д-ра філософії, спец. 102 - Хімія. - Волинський нац. ун-т. ім. Л. Українки, 2023, Ужгород, 180 с.
31. Стаття Березнюк по перерізу  $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ : Березнюк О. П., Смітюх О. В., Піскач Л. В. Взаємодія по перерізах  $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6$ . Проблеми хімії та сталого розвитку. 2022. Вип. 4. С. 3-16. DOI: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-1>.
32. <chromeextension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://ela.kpi.ua/server/api/core/bitstreams/b07007ee-9f5d-4a6e-9588-896df382a1e0/content>
33. [Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. – Berlin., 1999.](#)



34. Rentgenovskii difraktometr DRON-4-13: Instruktsiya po ekspluatatsii. – Leningrad, 1994. – 100 p.
35. <https://studfile.net/preview/5995690/page:2/>
36. <https://chat-gpt-world.com/ua/>

**Техніка безпеки при роботі з фосфором**

Фосфор є високотоксичною та небезпечною речовиною, тому при роботі з ним необхідно дотримуватися ряду правил безпеки, щоб запобігти травмам, отруєнням і пожежам. Ось основні правила безпеки при роботі з фосфором.

Приміщення, в якому проводяться роботи з фосфором, повинно бути добре провітрюване. Рекомендується працювати в витяжних шафах або в місцях з примусовою вентиляцією, потрібно уникати яскравого освітлення, оскільки фосфор може горіти від впливу сильного світла. Фосфор повинен зберігатися в прохолодних умовах, оскільки він може самозайматися при високих температурах.

При роботі з фосфором необхідно носити спеціальну одяг (робочий халат), рукавички, окуляри для захисту очей і респіратор або маску для захисту органів дихання, обов'язково використовувати респіратор для захисту від вдихання токсичних парів фосфору, особливо коли робота проводиться в погано вентильованих приміщеннях.

Фосфор є токсичний, тому уникайте контакту з шкірою і очима, при роботі необхідно бути дуже обережним, дихати парами фосфору небезпечно, тому обов'язково використовувати засоби захисту органів дихання. Через високу горючість фосфору, не можна використовувати воду для гасіння пожежі. У разі пожежі потрібно застосовувати пісок, спеціальні порошкові вогнегасники або інші засоби, що не вступають в реакцію з фосфором.

При попаданні на шкіру фосфору, негайно змити великою кількістю води або обробити шкіру спеціальними нейтралізуючими розчинами (наприклад, розчином марганцевокислого калію). При попаданні в очі: ретельно промити очі великою кількістю води та звернутися до лікаря. Якщо фосфор потрапив в

організм, необхідно терміново звертатися за медичною допомогою. Отруєння ним може мати серйозні наслідки для здоров'я [36].

**Розрахунок наважок вихідних речовин для компоновки зразків  
перерізу  $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$**

<b>"Ag<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> / Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>"</b>	<b>Ag</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Ge</b>	<b>"</b>	<b>"</b>
"0 / 100	1.147603	-	0.255862	0.096535	"	11
"10 / 90	1.141143	0.004369	0.262336	0.092152	"	10
"20 / 80	1.133847	0.009302	0.269648	0.087203	"	9
"30 / 70	1.125545	0.014917	0.277969	0.08157	"	8
"40 / 60	1.116011	0.021364	0.287523	0.075102	"	7
"50 / 50	1.10495	0.028844	0.298608	0.067598	"	6
"60 / 40	1.091963	0.037626	0.311624	0.058787	"	5
"70 / 30	1.076498	0.048084	0.327123	0.048295	"	4
"80 / 20	1.057772	0.060747	0.345889	0.035592	"	3
"90 / 10	1.034633	0.076395	0.36908	0.019893	"	2
"100 / 0	1.005311	0.096223	0.398466		"	1
	<b>Ag</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Ge</b>		



ЛУЦЬКИЙ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ  
ТЕХНІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ

# СЕРТИФІКАТ

УЧАСНИКА

ЦЕЙ СЕРТИФІКАТ ЗАСВІДЧУЄ, ЩО

**Зінич І.Б.**

ВЗЯВ (ЛА) УЧАСТЬ У РОБОТІ

VIII Міжнародної науково-практичної конференції  
«ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ»  
18-19 жовтня 2024 року  
(12<sup>00</sup> годин, 0,4 кредита ECTS)

РЕКТОР ЛНТУ



ІРИНА ВАХОВИЧ