

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

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

На правах рукопису

НЕВИДЮК ВІКТОРІЯ СЕРГІЇВНА

Фізико-хімічна взаємодія в системі

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

Спеціальність: 102 Хімія

Освітня програма: Хімія

Робота на здобуття освітнього ступеня «Магістр»

Науковий керівник:

ПІСКАЧ ЛЮДМИЛА ВАСИЛІВНА, кандидат
хімічних наук, професор

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № _____

засідання кафедри неорганічної та фізичної хімії

від _____ 2024 р.

Завідувач кафедри

Проф. Гулай Л.Д. _____

ЛУЦЬК – 2024

Анотація

Невидюк В.С. Фізико-хімічна взаємодія в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$.
2. Магістерська робота на здобуття освітнього ступення магістра. Спеціальність 102 Хімія. Освітньо-професійна програма: Хімія. Волинській національний університет імені Лесі Українки. Луцьк, 2024. 70 с.

У роботі наведені дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$. Вихідними сполуками даної системи є Ag_2S , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ та SnS_2 . Також наявні інші тернарні сполуки з обмежуючих систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$.

За результатами РФА побудовано ізотермічний переріз системи при 670 К $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{SnS}_2$. При цій температурі утворюються 8 однофазних полів (Ag_2S , γ' - $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, δ - Ag_3PS_4 , $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, SnS_2) утворюють 12 областей двофазних рівноваг ($\text{Ag}_2\text{S} + \gamma'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, γ' - $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \delta$ - Ag_3PS_4 , δ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, γ' - $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 + \text{SnS}_2$, δ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, δ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, δ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{SnS}_2$), які поділяють концентраційний трикутник на 8 полів трифазних взаємодій (δ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \gamma'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, δ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, δ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \delta$ - $\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{SnS}_2$).

Побудовано політермічний переріз $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$. При 400 К на основі Ag_8SnS_6 утворюється область твердих розчинів: в межах 90-100 мол.% НТМ Ag_8SnS_6 (γ); при складі 70 мол. % – ВТМ Ag_8SnS_6 (γ'); між ними – їх суміш. Тобто, не зважаючи на умови відпалу (670 К протягом ~100 год) НТМ аргіродитної сполуки (γ - Ag_8SnS_6) викристалізовується все одно. Процес евтектоїдного розпаду ВТМ- Ag_8SnS_6 (γ' - $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \gamma'$ - Ag_8SnS_6). Цей переріз є

частиною значного двофазного поля в підсолідусній області ($\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \gamma' - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$). Дві криві первинної кристалізації твердого розчину $\gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ сходяться на 30 мол. % Ag_8SnS_6 та торкаються кривої вторинної кристалізації $\text{L} + \gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ під перитектичною горизонталю, якій відповідає процес $\text{L} + \text{Ag}_7\text{PS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ перерізу $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}(2\text{P}_2\text{S}_5)$, на перитектичну площину процесу $\text{L} + \gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 \leftrightarrow \delta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$. Горизонталь при 803 К належить твердофазному утворенню Ag_3PS_4 . Розчинність на основі $\gamma' - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ становить ~ 35 мол. % при температурі відпалу (670 К). Від 450 К починається евтектоїдно розпадатися ВТМ- Ag_8SnS_6 ($\gamma' - \text{Ag}_8\text{SnS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \gamma' - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$).

Побудовано проекції поверхонь ліквідуса двох підсистем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ та $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ з використанням літературних даних по обмежуючих $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ та по результатах власних досліджень політермічного перерізу $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$. Діаграма стану першої системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ відноситься до типу діаграм стану з моноваріантною евтектичною рівновагою $\text{L} \leftrightarrow \text{ВТМ} - \text{Ag}_2\text{S} + \gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, що обмежена двома квазіподвійними системами $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ евтектичного типу, та системою $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, в якій утворюються неперервні ряди твердих розчинів з мінімумом (γ -твердий розчин $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$) на основі тернарних сполук. Первинній кристалізації ВТМ- Ag_2S відповідає поверхня: $\text{Ag}_2\text{S} - e_1 - \text{M} - e_2 - \text{Ag}_2\text{S}$, а первинній кристалізації γ -твердого розчину на основі $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ – поверхня: $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - e_1 - \text{M} - e_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$. Евтектичний процес $\text{L} \leftrightarrow \text{ВТМ} - \text{Ag}_2\text{S} + \gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ проходить в інтервалі температур 1011-995 К зі сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ та 1041-995 К зі сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, а тому є моноваріантним (лінія моноваріантної рівноваги $e_1 - \text{M} - e_2$). Проекція поверхні ліквідуса другої підсистеми $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ складається з двох полів первинної кристалізації але лише однієї фази $\gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ – твердого розчину, що утворюється між ВТМ сполук Ag_7PS_6 та Ag_8SnS_6 кубічної

структури. Через мінімум (точка m на обмежуючій $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$) ця поверхня має поглиблення по всьому трикутнику аж до сторони $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$.

Ключові слова: фізико-хімічна взаємодія, фазові переходи, , тверді розчини.

Annotation

Nevydiuk V.S. Physicochemical Interaction in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$ system. Master's Thesis for the Master's Degree. Specialty 102 Chemistry. Educational and Professional Program: Chemistry. Volyn National University named after Lesya Ukrainka. Lutsk, 2024. 70 p.

The study presents research on the physicochemical interaction in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$ system. The initial compounds of this system are Ag_2S , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, and SnS_2 . Additionally, other ternary compounds are present from the limiting systems $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ and $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$.

Based on X-ray diffraction (XRD) results, an isothermal section of the system at 670 K $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{SnS}_2$ was constructed. At this temperature, 8 single-phase fields (Ag_2S , $\gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, $\delta - \text{Ag}_3\text{PS}_4$, $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, SnS_2) form 12 regions of two-phase equilibria ($\text{Ag}_2\text{S} + \gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, $\gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \delta - \text{Ag}_3\text{PS}_4$, $\delta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, $\gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 + \text{SnS}_2$, $\delta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\delta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\delta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{SnS}_2$), which divide the concentration triangle into 8 three-phase interaction fields ($\delta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, $\delta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\delta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \delta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{SnS}_2$).

A polythermal section of $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ was constructed. At 400 K, a solid solution region forms based on Ag_8SnS_6 : within 90-100 mol.% HTM Ag_8SnS_6 (γ); at 70 mol. % composition – BTM Ag_8SnS_6 (γ'); between them – their mixture. Thus, despite the annealing conditions (670 K for ~100 hours), the HTM argyrodite compound ($\gamma - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$) still crystallizes. The eutectoid decomposition process of BTM- Ag_8SnS_6 ($\gamma' - \text{Ag}_8\text{SnS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \gamma - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$). This section is part of a significant two-phase field in the subsolidus region

($\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \gamma' - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$). Two curves of primary crystallization of the solid solution $\gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ converge at 30 mol. % Ag_8SnS_6 and touch the curve of secondary crystallization $\text{L} + \gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ under the peritectic horizontal, which corresponds to the process $\text{L} + \text{Ag}_7\text{PS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ of the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}(2\text{P}_2\text{S}_5)$ section, at the peritectic plane of the process $\text{L} + \gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 \leftrightarrow \delta - \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$. The horizontal at 803 K corresponds to the solid-phase formation of Ag_3PS_4 . The solubility of the $\gamma' - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ -based phase is ~ 35 mol. % at annealing temperature (670 K). At 450 K, the eutectoid decomposition of $\text{BTM} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ($\gamma' - \text{Ag}_8\text{SnS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \gamma' - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$) begins.

Projections of the liquidus surfaces of the two subsystems $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ and $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ were constructed using literature data for the limiting systems $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ and the results of own research on the polythermal section $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$. The phase diagram of the first system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ corresponds to a type of state diagram with a monovariant eutectic equilibrium $\text{L} \leftrightarrow \text{BTM} - \text{Ag}_2\text{S} + \gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, limited by two quasi-binary $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ and $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ eutectic-type systems, and by the $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ system, in which continuous series of solid solutions form with a minimum (γ -solid solution $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$) based on ternary compounds. The surface corresponding to the primary crystallization of $\text{BTM} - \text{Ag}_2\text{S}$ is: $\text{Ag}_2\text{S} - e_1 - \text{M} - e_2 - \text{Ag}_2\text{S}$, and the surface corresponding to the primary crystallization of γ -solid solution based on $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ is: $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - e_1 - \text{M} - e_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$. The eutectic process $\text{L} \leftrightarrow \text{BTM} - \text{Ag}_2\text{S} + \gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ occurs within a temperature range of 1011-995 K from the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ side and 1041-995 K from the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ side, and therefore is monovariant (the monovariant equilibrium line $e_1 - \text{M} - e_2$). The projection of the liquidus surface of the second subsystem $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ consists of two fields of primary crystallization but only one phase, $\gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ -solid solution, which forms between the BTM compounds Ag_7P

S_6 and Ag_8SnS_6 with cubic structure. Through a minimum (point m on the limiting $Ag_7PS_6 - Ag_8SnS_6$) this surface has a depression across the entire triangle up to the $Ag_3PS_4 - Ag_8SnS_6$ side.

Keywords: physicochemical interaction, phase transitions, solid solutions.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ.....9

ВСТУП..... 10

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД..... 13

1.1. Характеристика вихідних речовин..... 13

1.1.1. Аргентум..... 13

1.1.2. Станум..... 16

1.1.3. Фосфор..... 19

1.1.4. Сульфур..... 22

1.2. Подвійні та квазіподвійні системи і характеристика сполук.....26

1.2.1. Фазова діаграма системи Ag – S.....26

1.2.2. Фазова діаграма системи Sn – S.....29

1.2.3. Фазова діаграма системи $Ag_2S - SnS_2$ 30

1.2.4. Фазова діаграма системи $Ag_2S - AgP_2S_7$ 31

1.2.5. Система $Ag_8SnS_6 - Ag_7PS_6$ 33

1.2.6. Ізотермічний переріз $Ag_2S - SnS_2 - P_2S_5$34

1.3. Висновки з літературного огляду..... 36

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....38

2.1. Синтез зразків системи..... 39

2.2. Рентгенофазовий аналіз..... 39

2.3. Диференційно-термічний аналіз..... 42

2.4. Висновки до методики експерименту..... 43

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ.....44

3.1. Ізотермічний переріз системи $Ag_2S - Ag_4P_2S_7 - SnS_2$ при 670 К.....45

3.2. Політермічний переріз $Ag_3PS_4 - Ag_8SnS_6$ 48

3.3. Проекції поверхонь ліквідуса підсистем $Ag_2S - Ag_7PS_6 - Ag_8SnS_6$ та $Ag_3PS_4 - Ag_7PS_6 - Ag_8SnS_6$51

3.4. Висновки до результатів експерименту.....56

ВИСНОВКИ.....	57
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	59
ДОДАТКИ.....	64
<i>Додаток А.....</i>	<i>64</i>
<i>Додаток Б.....</i>	<i>65</i>
<i>Додаток В.....</i>	<i>69</i>

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

ПГ – просторова група

СП – символ Пірсона

СТ – структурний тип

НТМ – низькотемпературна модифікація

ВТМ – високотемпературна модифікація

a, b, c, – параметри елементарної комірки;

α , β , γ – – різні модифікації однієї речовини;

ат. % – атомний відсоток;

мол. % – молярний відсоток;

Рис – рисунок;

ДТА – диференційно-термічний аналіз;

РФА – рентгенофазовий аналіз;

ДРОН 4-13 – дифрактометр рентгенівський;

Вступ

Актуальність теми дослідження. Сучасний розвиток науки і техніки значною мірою зумовлений пошуком нових матеріалів із унікальними фізико-хімічними властивостями, які могли б знайти застосування у високотехнологічних галузях. Системи на основі халькогенідів металів, таких як Ag_2S , P_2S_5 (P_4S_{10}) та SnS_2 , є перспективними об'єктами досліджень завдяки їхнім видатним властивостям, зокрема іонній провідності, фотопровідності, а також здатності до структурного іонного переносу. Подібні матеріали мають широкий спектр можливих застосувань: від компонентів твердотільних акумуляторів і фотоелектричних елементів до сенсорів і оптичних пристроїв.

Взаємодія між сполуками Ag_2S , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ та SnS_2 цієї системи може призвести до формування нових фаз із поліпшеними характеристиками. Оскільки Ag_2S є відомим іонним провідником, а SnS_2 виявляє фоточутливість і шарувату структуру, комбінація цих компонентів в одній системі відкриває можливості для створення функціональних матеріалів із синергетичними властивостями.

Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$, попри її потенціал, досі недостатньо вивчена. Відсутність ґрунтовних даних щодо термодинамічних параметрів, фазових діаграм і механізмів фізико-хімічної взаємодії значно обмежує можливість раціонального синтезу матеріалів із заданими властивостями. Крім того, дослідження цієї системи є актуальними в контексті пошуку нових шляхів створення матеріалів на основі халькогенідів для майбутніх інновацій у твердотільній хімії та електроніці.

Тому дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$ не лише сприяє глибшому розумінню основних закономірностей поведінки багатоконпонентних халькогенідних систем, але й відкриває нові горизонти для практичного застосування цих матеріалів у різних сферах науки і техніки.

Мета дослідження. Метою дослідження є встановлення фізико-хімічної взаємодії компонентів у системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$, аналіз їх фазових перетворень.

Завдання дослідження:

1. Проаналізувати літературні джерела щодо властивостей простих речовин компонентів квазіпотрійної системи срібло, олово, фосфор, сірка та фазових рівноваг між ними.

2. Дослідити фазові перетворення в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$, при 670 К.

3. Встановити характер взаємодії компонентів на політермічному перерізі $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$.

4. Побудувати поверхню ліквідуса підсистем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ та $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічна взаємодія у системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$, а також фазові рівноваги між деякими сполуками системи.

Предмет дослідження – ізотермічні та політермічні перерізи проекція поверхні ліквідуса системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{SnS}_2$.

Методи дослідження.

Рентгенівська дифракція (XRD) – для встановлення кристалічної структури проміжних фаз та фазового складу досліджуваних сплавів.

Диференціально-термічний аналіз (DTA) – для вивчення фазових рівноваг і термостійкості зразків.

Апробація результатів досліджень: За деякими результатами досліджень опубліковані тези в матеріалах VIII Міжнародної науково-практичної конференції «ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА: СТАН, ДОСЯГНЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ», 18-19 жовтня 2024р., 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) сульфиду при 500 К. С. 12-13). (*Додаток А*)

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Характеристика вихідних речовин

1.1.1. Аргентум

Аргентум, відомий також як срібло, є хімічним елементом з атомним номером 47 та хімічним символом Ag. Це блискучий білий метал з високою пластичністю, м'якістю та відмінною здатністю відбивати світло (рис.1.1). Він стійкий до окислення і має густину 10,5 г/см³. Температура плавлення 1234,93 К (961,8°C), а кипіння – 2435 К (2162°C). За шкалою Мооса твердість срібла складає 2,7, а за шкалою Бринеля – 245-250 МПа. Срібло має здатність поглинати різні гази, включаючи водень і кисень.



Рис.1.1. Срібло

Отримання [2]

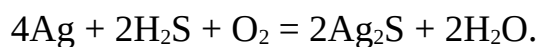
У природі цей метал зустрічається як у чистому вигляді, так і в складі руд, що містять сірку, арсен, стибій та хлор, наприклад, Ag_2S , рогове срібло AgCl та піраргірит Ag_3SbS . Основними джерелами срібла є руди міді, нікелю, свинцю та цинку.

Метал також можна отримати шляхом електролітичного очищення свинцю та міді, оскільки ці метали часто містять невелику кількість срібла.

Властивості [3]

Срібло має найвищу електропровідність за нормальних умов, серед усіх металів. Срібло – малоактивний метал, внаслідок хімічної стійкості його відносять до благородних металів. Срібло не взаємодіє з киснем, водою, лугами та більшістю кислот. Однак при нагріванні вступає в реакцію з сіркою. За температури близько $170\text{ }^\circ\text{C}$ вкривається плівкою аргентум(I) оксиду Ag_2O . У вологому середовищі окиснюється озоном до аргентум(I, III) оксиду Ag_2O_2 та аргентум(III) оксиду Ag_2O_3 . Унаслідок реакції із сіркою

чи гідроген сульфідом за доступу кисню утворюється аргентум(I) сульфід Ag_2S чорного кольору, що й зумовлює почорніння срібних виробів із часом:



Срібло має атомну масу 107,88. Це благородний метал, стійкий до корозії, нечутливий до кисню. Чисте срібло білого кольору, дуже м'яке, пластичне. Близьке за своїми властивостями до золота та міді; він не змінюється на повітрі, і він дуже пластичний. Найкраще серед металів проводить тепло та електричний струм.

При дії аміаку на нерозчинні солі срібла утворюються розчинні у воді комплексні сполуки.

Застосування [4]

Сплави срібла використовуються для виготовлення предметів домашнього вжитку, срібних монет (рис. 1.2.), ювелірних виробів (рис. 1.3.), підшипникових матеріалів авіадвигунах, електричних контактах (рис. 1.4.), реле тощо.



Рис. 1.2. Срібна монета

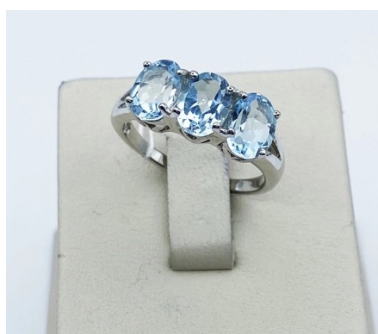


Рис. 1.3. Ювелірний виріб

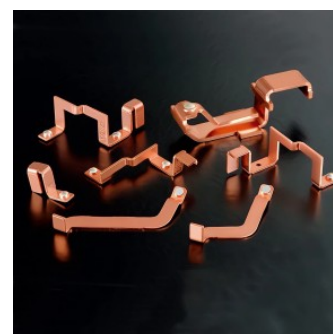


Рис.1.4. Електричні контакти

Каталітичні властивості срібла роблять його ідеальним каталізатором в реакціях окиснення, наприклад при виробництві формальдегіду з метанолу.

Срібло є на сьогодні, мабуть, єдиним каталізатором, що може перетворювати етилен в оксид етилену, який потім гідролізує в гліколь, що використовується при виробництві поліестеру.

1.1.2. Станум

Станум – хімічний елемент, символ якого Sn, з атомним номером 50 та хімічним символом Sn, атомна маса 118,71 а.о.м (рис. 1.5). Проста речовина – олово це метал сірого кольору, має дві алотропні модифікації: біле та сіре олово. Стійкою алотропною модифікацією олови при низьких температурах є сірий порошок. Перехід олова в цю форму відбувається дуже повільно, але при стиканні звичайного олова з уже перетвореним сильно прискорюється. Таке явище нагадує процес «зараження» олов'яних предметів, яке було назване «олов'яною чумою».

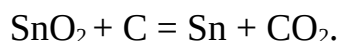


Рис. 1.5. Олово

Отримання [6]

У процесі переробки рудоносна порода, що містить каситерит (SnO_2) подрібнюється до розмірів частинок в середньому ~ 10 мм, в промислових млинах, після чого каситерит за рахунок своєї щільності густини та маси відокремлюється від пустої породи вібраційно-гравітаційним методом на збагачувальних столах. Крім того, застосовується флотаційний метод збагачення/очищення руди. Таким методом вдається підвищити вміст олова у руді до 40-70 %. Далі концентрат спалюється у кисні для видалення домішок сірки та миш`яку.

Концентрат далі виплавляється в печах з відновленням олова із застосування в якості відновника деревного вугілля, шари якого розміщують по чергово з шарами руди або алюмінію (цинку) в електропечах:



Особливо чисте олово напівпровідникової чистоти отримують електрохімічним рафінуванням або методом зонного топлення.

Середній вміст Sn в концентратах, вироблених у Малайзії — 74,47 %, Індонезії — 70 %, Таїланді — 72%, Болівії — 32 %. У Великій Британії виробляють концентрат із вмістом 45 і 55 % Sn. Значну кількість олова отримують шляхом вторинної переробки кольорового металобрухту.

Провідним виробником і споживачем олова у світі є Китай.

Вимоги до олова, що виробляє промисловість, маркування та використання в залежності від процентного хімічного складу закладені у міждержавному стандарті ГОСТ 860-75.

Хімічні властивості [7]

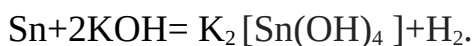
Краще за все Олово розчиняється в гарячій концентрованій сульфатній кислоті:



Концентрована HNO_3 окиснює олово до діоксидів:



Амфотерний станум, реагує з розчинами лугів із утворенням гідрокомплексів:



Застосування [8]

Олово має широке застосування завдяки своїй плавкості, м'якості, ковкості, хімічній стійкості і здатності виготовляти високоякісні стопи (наприклад, бабітів для вальниць, що працюють при великих ударних навантаженнях). Використовують для виробництва білої вовни і фольги. До основних галузей споживання олова належать: харчова (40 %), авіаційна, автомобільна, суднобудівна і радіотехнічна промисловість, а також гальванопластика, скляна і текстильна промисловість.

Припої на базі олова використовують при пайці деталей, що піддаються невеликим ударним навантаженням за невисоких температур. При паянні міді та мідних сплавів, висока міцність у з'єднанні досягається за рахунок утворення з металом виробу твердого розчину олова (інтерметаліду). За допомогою систем припоїв Sn-Pb можна паяти практично всі метали і сплави, за винятком алюмінію та його сплавів з яким, навіть при використанні флюсів, шви мають понижено механічну стійкість, яку необхідно додатково захищати від вологи лаковим покриттям. Традиційно більшість припоїв були сплавами олова зі свинцем, з вмістом олова від 5 %

до 70 % за вагою. Однак, у 2006 року Європейський Союз обмежив застосування свинцю, що, відповідно, підвищило попит на олово.

Досить новою сферою застосування олова, що особливо швидко розвивається в останні роки – це хімія. Близько 13–15 % олова, яке виробляють, наразі застосовують в хімічній промисловості, як каталізатори для полімеризації силіконової гуми і виробництва пінополіуретану. Олово необхідне в скляній промисловості, наприклад у виробництві кришталю і полірованого скла.

Використовують оксид станум в глазурі для кераміки. Він надає глазурі непрозорості і служить кольоровим пігментом. Також оксид олова можна осаджувати з розчину у вигляді тонкої плівки на різні вироби, що підвищує міцність скляних виробів. Введення цинку та інших похідних олова в пластичні і синтетичні матеріали знижує їх здатність притягувати і перешкоджає утворенню токсичної пари. Nb_3Sn є надпровідником II роду із критичною температурою 18 К. Його результат використовується для виготовлення надпровідних електромагнітів.

1.1.3. Фосфор

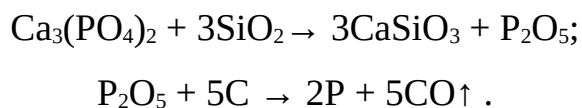
Фосфор – хімічний елемент з атомним номером 15 та хімічним символом P. Він є неметалом, який може мати біле, жовтувате або червонувате забарвлення (рис. 1.6).



Рис.1.6. Фосфор

Отримання

У вільному стані фосфор одержують відновленням кальцій фосфату вугілля в присутності кремній діоксид:



Процес відновлення здійснюють у спеціальних електричних печах при температурі близько (1773 К). Діоксид кремнію (пісок) додається для зниження температури реакції, витиснення фосфатного ангідриду з фосфату кальцію і видалення з печі твердих продуктів у вигляді розплавленого шлаку CaSiO_3 . Одержуваний фосфор виділяється в пароподібному стані, який потім охолоджують і збирають у приймачі з водою.

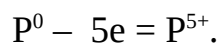
Властивості [10]

Фосфор належить до п'ятої групи третього періоду періодичної системи елементів. Маючи на зовнішній електронній оболонці п'ять

електронів: $(15 = 2 + 8 + 5)$, атоми фосфору мають властивості окисника і, приєднуючи від атомів інших елементів три електрони, яких бракує для заповнення зовнішньої оболонки, перетворюються в негативно тривалентні йони:

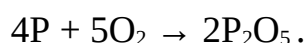


Фосфор менш активний окисник, ніж азот, оскільки його валентні електрони перебувають далі від ядра атома і слабше з ним зв'язані, ніж валентні електрони атомів азоту. Атоми фосфору можуть також втрачати свої валентні електрони, перетворюючись при цьому в позитивно заряджені йони, наприклад:

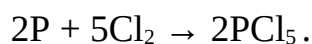


У зв'язку з більшою віддаленістю валентних електронів від ядра атома фосфор набагато легше віддає ці електрони, ніж азот. Тому металічні властивості фосфору проявляються більш виразно, ніж в азоту.

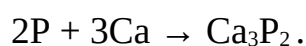
З киснем фосфор сполучається досить енергійно, особливо білий, виділяючи значну кількість тепла і утворюючи пентаоксид фосфору P_2O_5 :



Фосфор досить легко реагує і з іншими неметалами, особливо з хлором, з яким він навіть при невеликому нагріванні енергійно взаємодіє з утворенням безбарвних кристалів фосфор пентахлориду PCl_5 :



При дуже високій температурі фосфор, подібно до азоту, може сполучатися з багатьма металами, утворюючи фосфіди:



З воднем фосфор безпосередньо не взаємодіє. Але посереднім шляхом можна одержати сполуки фосфору з воднем. Наприклад, при дії на кальцій фосфід розведеної хлоридної кислоти утворюється фосфін PH_3 , який за своїми властивостями нагадує аміак:



Застосування [11]

У практиці застосовується переважно червоний фосфор, головним чином у сірниковому виробництві. В суміші з товченим склом і клеєм червоний фосфор наносять на бічні поверхні сірникових коробок. До складу головок сірників фосфор не входить. Вони виготовляються з суміші калій хлорату KClO_3 , манган діоксиду MnO_2 , сірки, товченого скла та клею. При терті головки сірника в бічну поверхню сірникової коробки запалюється сам фосфор, який підпалює голівку сірника, а далі запалюється й деревина сірника.

Правила техніки безпеки при роботі з фосфором наведені в *(Додатку Б)*.

1.1.4. Сульфур

Сульфур (S) [12], хімічний елемент VI групи періодичної системи елементів, атомна маса 32,064; неметал; жовта кристалічна субстанція.

Сірка, Сульфур хімічний – елемент з атомним номером 16, що належить до 3-го періоду періодичної системи хімічних елементів. Сірка, неметал, жовта кристалічна речовина (рис.1.7).



Рис 1.7. Сірка

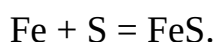
Отримання [13].

Сірку одержують з самородних руд, а також у вигляді побічного продукту при переробці поліметалічних руд, з сульфатів при їх комплексній переробці, з природних газів і горючих копалин при їх очищенні. Частка сірки отримана з сірководню зростає. Для відокремлення сірки від сторонніх домішок її виплавляють в автоклавах. Автоклави – це залізні циліндри, в які завантажують руду і нагрівають перегрітим водяним паром до 150 °С під тиском 6 атмосфер. Розплавлена сірка стікає вниз, а пуста порода залишається. Виплавлена з руди сірка ще містить певну кількість домішок.

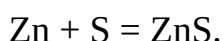
Цілком чисту сірку одержують перегонкою у спеціальних печах, сполучених з великими камерами. Пари сірки в холодній камері відразу переходять в твердий стан і осідають на стінках у вигляді дуже тонкого порошку ясно-жовтого кольору. Коли ж камера нагрівається до 120 °С, то пари сірки перетворюються в рідину. Розплавлену сірку розливають у дерев'яні циліндричні форми, де вона і застигає. Таку сірку називають черенковою.

Властивості [14]

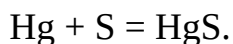
Сірка може безпосередньо реагувати майже з усіма металами (за винятком благородних), але переважно при нагріванні. Так, якщо суміш порошків сірки й заліза нагріти хоч в одному місці, щоб почалася реакція, то далі вся суміш сама собою розжариться (за рахунок теплоти реакції) і перетвориться в чорну крихку речовину – ферум моносульфід:



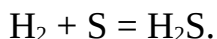
Суміш порошків сірки й цинку при підпаленні реагує дуже бурхливо, зі спалахом. Внаслідок реакції утворюється цинк сульфід:



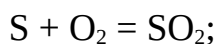
Із ртуттю сірка реагує навіть при звичайній температурі. Так, при розтиранні ртуті з порошком сірки виникає чорна речовина – меркурій сульфід:



При високій температурі сірка реагує також з воднем з утворенням сірководню:



При взаємодії з металами і воднем сірка відіграє роль окисника, а сама відновлюється до іонів S^{2-} . Тому в усіх сульфідах сірка негативно двовалентний. Сірка порівняно легко реагує і з киснем. Так, підпалена сірка горить на повітрі з утворенням діоксиду сірки SO_2 (сульфітного ангідриду) і в дуже незначній кількості триоксиду сірки SO_3 (сульфатного ангідриду):



При цьому окисником є кисень, а сірка – відновником. У першій реакції атом сірки втрачає чотири, а в другій – шість валентних електронів, внаслідок чого сірки у сполучі SO_2 позитивно чотиривалентний, а в SO_3 – позитивно шестивалентний.

Застосування [15]

Сірка широко застосовується у різних галузях народного господарства, переважно у хімічній промисловості для виробництва сульфатної кислоти H_2SO_4 (майже половина сірки, що добувається в світі), сірковуглецю CS_2 , деяких барвників, і інших хімічних продуктів. Значні кількості сірки споживає гумова промисловість для вулканізації каучуку, тобто для перетворення каучуку в гуму. Сірку використовують у хімічній промисловості при виробництві фосфорної, хлоридної та інших кислот, в гумовій промисловості, виробництві барвників, димного порошу тощо. Самородну сірку використовують у сільському господарстві (інсектициди, мікродобрива, як дезінфекційний засіб у тваринництві).

Технічна сірка, що застосовується для виробництва сірчаної кислоти, повинна містити не менше 95 % сірки, арсену і селену не повинно бути зовсім, а вміст органічних речовин не повинен перевищувати 1 %. Виробництво штучного волокна (віскози) в хімічній промисловості є іншим споживачем сірки. У сільському господарстві сірку застосовують як засіб боротьби з шкідниками, частково як добриво, для дезінфекції при лікуванні тварин. У паперовому виробництві сірку у вигляді SO_2 використовують при обробці деревної маси (бісульфатний метод). Сірка використовується при вулканізації гуми, у скляній, шкіряній промисловості. Незначні кількості сірки високої чистоти використовуються в хіміко-фармацевтичній промисловості. Сірку використовують також для виробництва ультрамарину. Текстильна, харчова, крохмальна і патокова галузі промисловості застосовують сірку або її сполуки для вибілювання і прояснення, при консервації фруктів, у холодильній справі.

Сірку використовують також у сірниковому виробництві, у піротехніці, у виробництві чорного порошу тощо. У медицині сірка йде для

виготовлення сіркової мазі при лікуванні шкіряних хвороб. У сільському господарстві сірковий цвіт застосовують для боротьби зі шкідниками бавовнику й виноградної лози.

Безелектродний розряд у плазмі сірки випромінює потужне світло зі спектром, близьким до спектра сонячного світла, майже без інфрачервоної і ультрафіолетової складових. Це використовується в сірчаній лампі.

1.2. Подвійні та квазіподвійні системи і характеристика сполук

1.2.1. Фазова діаграма системи Ag – S

В системі Ag – S утворюється сполука аргентум (I) сульфід (Ag_2S). В інтервалі температури від кімнатної до плавлення має три модифікації: моноклінну (α), об'ємноцентровану (β) і гранецентровану кубічну (γ). Температури переходу залежать від ступеня відхилення від стехіометричного складу Ag_2S . Стійкою при кімнатній температурі є моноклінна $\alpha - \text{Ag}_2\text{S}$. Атоми сірки розташовані за дещо спотвореним об'ємноцентрованим кубом (ребро куба дорівнює в середньому 4,86 Å) з подвоєною віссю, яка паралельна площині. Таким чином, атоми сірки лежать на відстані 0,49 Å приблизно в одній площині, перпендикулярній [16].

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

При кристалізації Ag_2S вище 446 К утворюються об'ємноцентровані кубічні кристали $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. Структура $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ вперше була вивчена Ральфсом. За його даними, атоми сірки розташовуються по кутах і в центрі кубічного

осередку (0,0, 0 та 1/2, 1/2, 1/2). При швидкому охолодженні монокристали β -Ag₂S, що мають об'ємноцентровану кубічну структуру, переходять в полікристалічний α -Ag₂S моноклінної форми. Після переходу вісь куба зберігається як здвоєна вісь в моноклінній структурі α -Ag₂S. У роботі показано, що обидві модифікації Ag₂S мають між собою структурні аналогії: атоми сірки утворюють об'ємноцентрований куб, а атоми срібла частково розташовуються або в центрі подвійної піраміди, утвореної атомами сірки, або в центрі тетраедра. При температурі вище 873 К існує ще одна кубічна модифікація - γ -Ag₂S з гранецентрованим осередком [17].

Для сульфїду срібла Ag₂S характерна сильна, на три порядки, зміна електропровідності при температурі фазового переходу 446 К. З підвищенням температури електропровідність поступово збільшується до 1 ом⁻¹•см⁻¹, при температурі фазового переходу різко зростає до величини 10³ ом⁻¹•см⁻¹ в області існування β -Ag₂S має металевий характер. Концентрація носіїв струму також різко зростає. Сульфід α -Ag₂S має концентрацію носіїв 10¹⁵-6•10¹⁶ см⁻³, рухливість дірок 18,7 см²/сек та електронів 63,5 см²/сеті при 90°C. У β -Ag₂S при 500°C концентрація носіїв збільшується до 4•10¹⁹ см⁻³ [18]. Ширина забороненої зони α -Ag₂S, визначена оптичним методом, має величину 1,34 еВ [18]. Теплопровідність β -Ag₂S різко збільшується від 2•10⁻² до 8•10⁻² Вт/см•град. в інтервалі температур 473-873 К.

Ag₂S має дві поліморфні форми α -Ag₂S та β -Ag₂S [19,20], фазовий перехід протікає при 450 К. Низькотемпературна модифікація (НТМ) α -Ag₂S – природний аналог мінералу аксентиту, є напівпровідником з шириною забороненої зони $\Delta E = 0,9-1,05$ еВ [19]. β -Ag₂S (аргентит) – суперйонний напівпровідник, існує в інтервалі температур 452–859 К [15, 20, 21]. Ag₂S є фазою змінного складу при підвищених температурах. В системі існують по дві області незмішування в рідкому стані з двома монотектичними точками. В системі Ag – S області незмішуваності існують в підсистемах Ag – Ag₂S і

$\text{Ag}_2\text{S} - \text{S}$. Для системи $\text{Ag} - \text{S}$ характерні дві евтектичні точки, які зміщені до вихідних компонентів, причому зі сторони Сульфуру вони є виродженими. Кристалографічні характеристики всіх модифікацій Ag_2S наведені на (рис. 1.8).

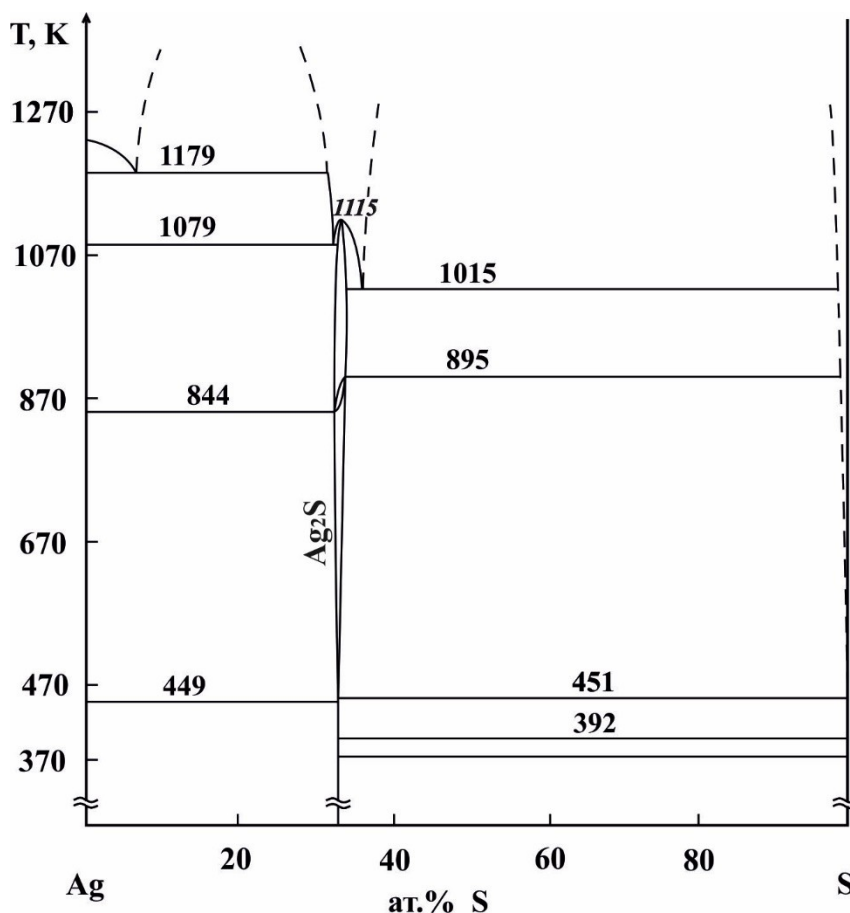


Рис. 1.8. Діаграма стану системи $\text{Ag} - \text{S}$

Кристалічна характеристика, сполуки Ag_2S

$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$: моноклінна сингонія, СП $m\bar{P}6$, просторова група $P2_1$ з параметрами ґратки: $a=0.420$, $b=0.686$, $c=0.970$ нм [22].

$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$: кубічна сингонія, СП $cI6$, просторова група $Im\bar{3}m$ з параметрами ґратки: $a=0,48914$ нм [23].

$\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$: кубічна сингонія, СП $cF44$, просторова група $Fm\bar{3}m$ з параметри ґратки: $a=0.634$ нм [24].

1.2.2. Фазова діаграма системи Sn – S

Діаграма фазових рівноваг в системі Sn – S [25] наведена на рис. 1.9. Система Sn – S характеризується утворенням чотирьох проміжних сполук, дві з яких (SnS, SnS₂) утворюються конгруентно, а інші дві – інконгруентно (Sn₃S₄ та Sn₂S₃). SnS₂ плавиться за температури 1128 К. Згідно оглядової роботи [25] в цій системі формуються три сполуки: SnS, SnS₂ утворюються конгруентно, та інконгруентна Sn₂S₃. Сполука SnS₂ кристалізується в структурному типі CdI₂.

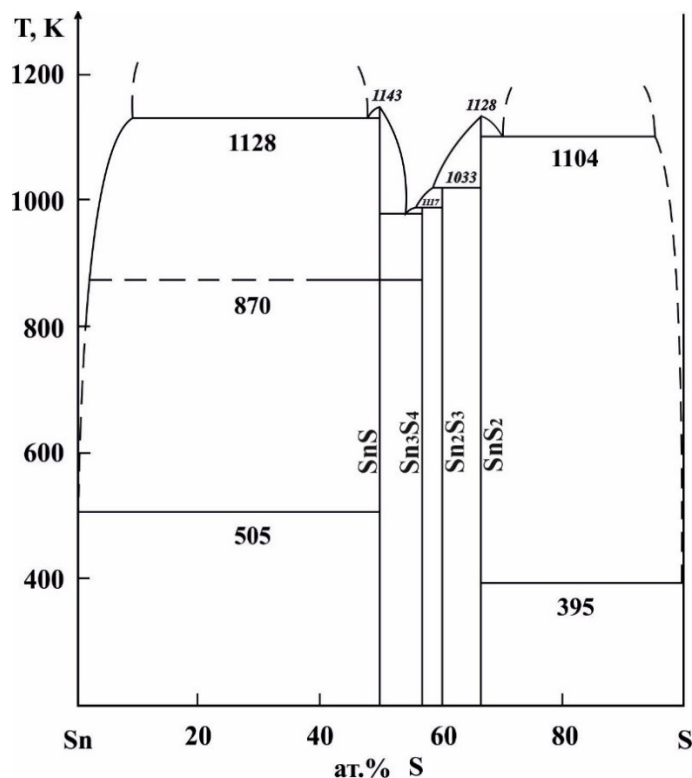


Рис. 1.9. Діаграма стану системи Sn – S [25]

На рис. 1.9. не представлено поліморфне перетворення для станум(IV) сульфід, однак в літературних джерелах є відомості про НТ та ВТ модифікації. α -SnS₂ кристалізується в ПГ $P-3m1$ тригональної сингонії, СП

hP3 з параметрами ґратки: $a=0,36163$, $c=0,5682$ нм [26]; β -SnS₂ – в ПГ *P63mc* гексагональної сингонії, СП hP6 з параметрами: $a=0,3645$, $c=1,1802$ нм [27].

1.2.3. Фазова діаграма системи Ag₂S – SnS₂

Фазові рівноваги в системі Ag₂S – SnS₂ описані у роботах [28, 29, 30-33], результат представлено на (Рис. 1.10). В системі утворюється три сполуки – Ag₈SnS₆ (аналог мінералу конфільдит), що плавиться конгруентно при 1112 К [29] чи 1125 К [33] і має поліморфне перетворення НТМ- Ag₈SnS₆ ↔ ВТМ- Ag₈SnS₆ при 445 К [29]. Фаза Ag₈SnS₆ яка утворюється із розплаву при 1121 К згідно [28], зазнає поліморфного перетворення при 455 К. Встановлено існування ще двох сполук при співвідношенні компонентів 1:2, 1:1.

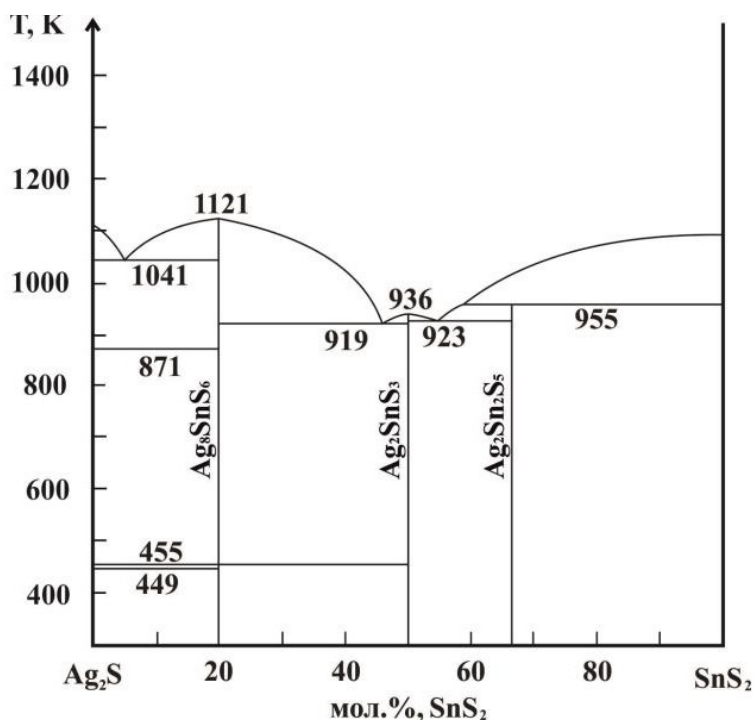


Рис. 1.10. Діаграма стану системи Ag₂S – SnS₂ [28]

Фаза Ag₂Sn₂S₃ плавиться конгруентно при 936 К відповідно. Тернарна сполука Ag₂Sn₂S₅ утворюється за перитектичним процесом L + SnS₂ ↔ Ag₂S

n_2S_5 при 955 К. Відомо також про існування сполуки $Ag_2Sn_2S_5$, склад якої був дещо уточнений у роботі [34], де було встановлено, що він описується формулою $Ag_{3.8}Sn_3S_8$. Поліморфізм Ag_8SnS_6 відображається горизонталлю при 455 К, поліморфізм Ag_2S – горизонталями при 871 К і 449 К.

Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих сполук системи $Ag_2S - SnS_2$ подані в [28, 29, 35-38].

Кристалографічні характеристики тернарних сполук:

α - Ag_2SnS_3 : *моноклінна* сингонія, просторова група Cc з параметрами ґратки: $a=0.627$, $b=0.5796$, $c=1.3179$ нм [28].

ВТМ- Ag_8SnS_6 : *кубічна* сингонія, СП $cF60$, просторова група $F-43m$ з параметрами ґратки: $a=1,085$ нм [29].

НТМ- Ag_8SnS_6 : *орторомбічна* сингонія, СП $oP60$, просторова група $Pna2_1$ з параметрами ґратки: $a=1.5298$, $b=0.7548$, $c=1.0699$ нм [35].

β - Ag_2SnS_3 : *моноклінна* сингонія, просторова група $B2/b$ з параметрами ґратки: $a=0.803$, $b=1.0815$, $c=0.5085$ нм [36].

γ - Ag_2SnS_3 : *моноклінна* сингонія, просторова група $C2/c$ з параметрами ґратки: $a=0.66323$, $b=1.14626$, $c=1.32381$ нм [37].

$Ag_4Sn_3S_8$: *кубічна* сингонія, СП $cP60$, просторова група $P4_132$ з параметрами ґратки: $a=1.08089$ нм [38].

1.2.4. Фазова діаграма системи $Ag_2S - AgP_2S_7$

Фазова діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}$ [39] наведена на (рис. 1.11) у повному інтервалі концентрацій (а) та в межах 0-30 мол. % P_4S_{10} (б) ($\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgP}_2\text{S}_7$), так як в роботі вихідними компонентами досліджуваної системи є сполуки Ag_2S та $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$.

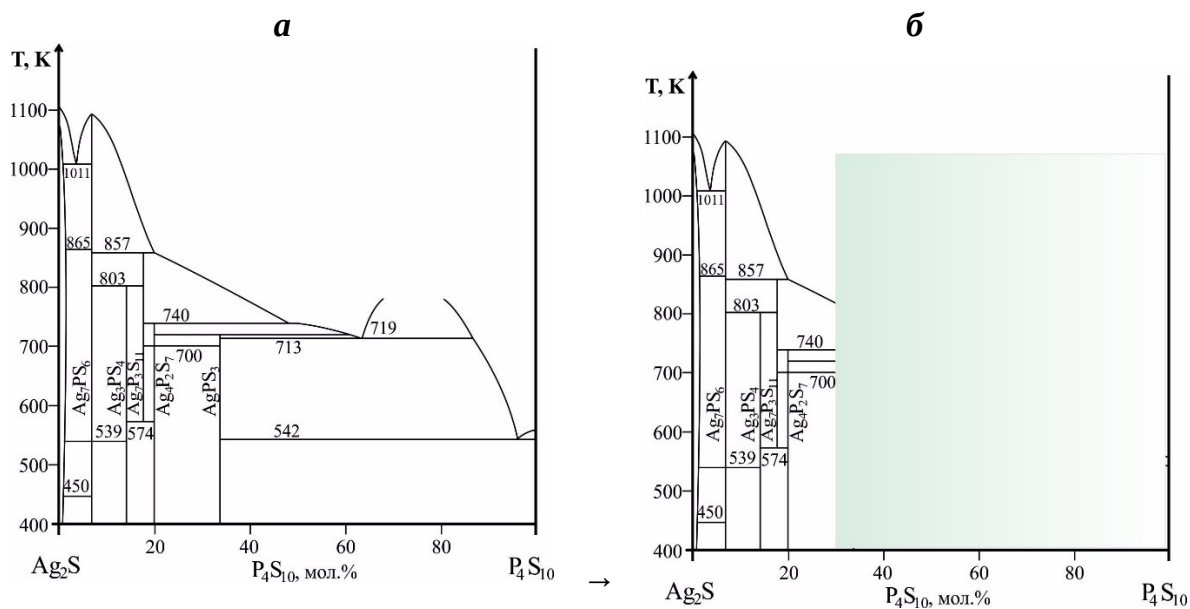


Рис. 1.11. Діаграми стану системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}$ [39]:

а – у повному інтервалі концентрацій; б – в межах 0-30 мол. % P_4S_{10}

Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}$ (рис. 1.11.) характеризується утворенням п'яти тернарних фаз: Ag_7PS_6 , $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, AgPS_3 , Ag_3PS_4 [39]. В досліджуваному інтервалі наявні перші чотири сполуки. Сполука Ag_7PS_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. Ag_3PS_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 Ag_3PS_4 та НТМ- $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$. Ag_7PS_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 Ag_2S та Ag_7PS_6 – евтектична взаємодія $\text{L} \leftrightarrow \text{VTM-Ag}_2\text{S} + \text{VTM-Ag}_7\text{PS}_6$ 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 K) та $L + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} \leftrightarrow \text{VTM-Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ (740 K).

Склади та кристалографічні характеристики сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ подані в [39, 40-43].

Кристалографічні характеристики тернарних сполук:

Ag_3PS_4 : орторомбічна сингонія, просторова група $Pmn2_1$ з параметрами ґратки: $a=0.7650$, $b=0.8680$, $c=0.6509$ нм [39].

$\text{VTM-Ag}_7\text{PS}_6$: кубічна сингонія, просторова група $F-43m$ з параметрами ґратки: $a=1,0502$ нм [40].

$\text{HTM-Ag}_8\text{SnS}_6$: просторова група $P2_13$ з параметри ґратки: $a=1.036$ нм [41].

$\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$: моноклінна сингонія, просторова група $C2/c$ з параметрами ґратки: $a=2.3970$, $b=0.6361$, $c=2.4880$ нм [42].

$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$: моноклінна сингонія, просторова група $C2/c$ з параметрами ґратки: $a=1.0778$, $b=0.6534$, $c=1.6211$ нм [43].

1.2.5. Система $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$

В літературі [44, 45] квазіподвійна система $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ згідно результатів ДТА (рис. 1.12) характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів ($\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$) між VT-модифікаціями вихідних сполук (ПГ $F-43m$).

Криві ліквідусу та солідусу мають мінімум при ~ 65 мол. % Ag_7PS_6 (III тип за Розебомом). В підсолідусній області нижче температур фазових перетворень обох вихідних сульфідів між однофазними областями

знаходяться двофазні області в межах ~ 25 - 42 мол. % та ~ 65 - 73 мол. % Ag_7PS_6 .

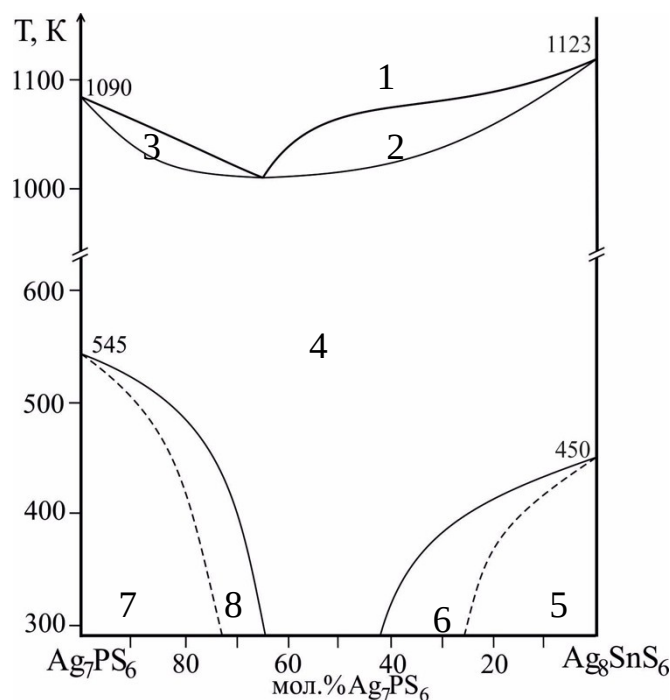


Рис. 1.12. Діаграма стану системи $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ (1 – L; 2 – L+ γ ; 3 – L+ γ ; 4 – γ ; 5 – α ; 6 – α + γ ; 7 – β ; 8 – β + γ) [44]

При температурі відпалу (500 K) на ізотермічному перерізі квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, двофазною між аргіродитами є область 82-90 мол. % Ag_7PS_6 , де в рівновазі знаходяться тверді розчини ВТМ $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, (ПГ *F-43m*) та НТМ Ag_7PS_6 , (ПГ *P213*). При охолодженні до кімнатної температури НТМ вихідних сполук утворюються двофазні області, що не є більшими 18 мол. %. А при температурі вище 545 K знаходиться лише однофазна область кубічної структури $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, (ПГ *F-43m*).

1.2.6. Ізотермічний переріз $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$

У верхній частині квазіпотрійної системи [45] $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К характер взаємодії подібний до аналогічної германієвмісної (хоча в ній відсутня сполука складу « $\text{Ag}_{10}\text{Sn}_3\text{S}_{11}$ »), лише області двофазних рівноваг ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ та $\text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{SnS}_6 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$) є дещо вужчими через менший розмір існування $\text{ВТМ-}\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ по перетину $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$.

Ключовий для триангуляції переріз $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{SnS}_2$, що засвідчує рівноваги від SnS_2 на сполуки фосфоровмісної обмежуючої $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$.

Інша половина цієї системи, нижче перерізу $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$, відрізняється від аналогічної квазіпотрійної германієвмісної системи.

В системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ (рис. 1.13) при температурі 500 К встановлено існування 12 однофазних полів: Ag_2S , SnS_2 , $\alpha\text{-P}_2\text{S}_5$, $\beta\text{-Ag}_7\text{PS}_6$, $\delta\text{-Ag}_3\text{PS}_4$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, AgPS_3 , $\gamma\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$, Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{SnP}_4\text{S}_{12}$, SnP_2S_7 .

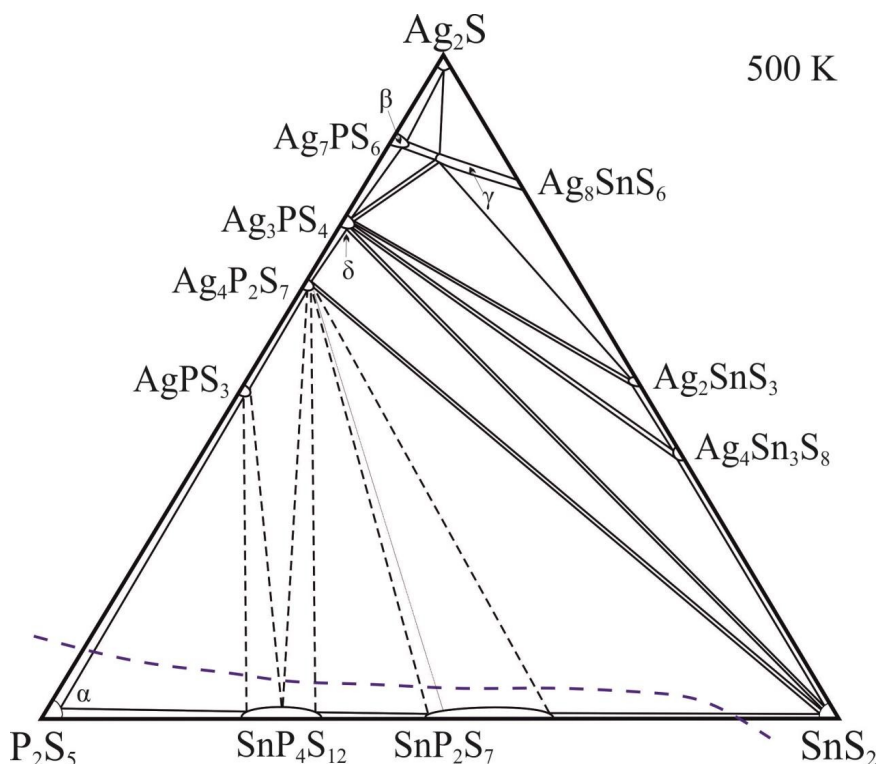


Рис. 1.13. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ при 500 К [45]

Двофазні рівноваги: $\text{Ag}_2\text{S} - \beta$, $\beta - \delta$, $\delta - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{AgPS}_3$, $\text{AgPS}_3 - \alpha$, $\text{Ag}_2\text{S} - \gamma$, $\gamma - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \text{SnS}_2$, $\text{SnS}_2 - \text{SnP}_2\text{S}_7$

γ , $\text{SnP}_2\text{S}_7 - \text{SnP}_4\text{S}_{12}$, $\text{SnP}_4\text{S}_{12} - \alpha$, $\beta - \gamma$, $\delta - \gamma$, $\delta - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\delta - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\delta - \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnP}_2\text{S}_7$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnP}_4\text{S}_{12}$, $\text{AgPS}_3 - \text{SnP}_4\text{S}_{12}$ розділяють площину концентраційного трикутника на 10 трифазних полів. Области гомогенності на основі вихідних бінарних та тернарних сполук є незначними, крім Ag_8SnS_6 та Ag_7PS_6 .

1.3. Висновки з літературного огляду

У досліджених системах подвійних, квазіподвійних і квазіпотрійних сполук спостерігаються складні багатофазні взаємодії. Складність взаємодій не показує що вони значущі.

Для всіх систем характерний широкий спектр фазових перетворень, включаючи поліморфізм і різні типи твердих розчинів.

Наявність значної кількості фаз і їх структурних змін створює можливості для модифікації електрофізичних властивостей, що робить ці сполуки перспективними для застосувань у напівпровідникових і термоелектричних матеріалах.

Система Ag – S:

- В системі утворюється сполука аргентум(I) сульфід (Ag_2S), яка існує у трьох поліморфних формах: α (моноклінна), β (об'ємноцентрована кубічна) і γ (гранецентрована кубічна).
- Основними характеристиками є фазові переходи, що супроводжуються змінами електропровідності та структурними перетвореннями. Зокрема, фазовий перехід $\alpha \rightarrow \beta$ відбувається при 446 К, а $\beta \rightarrow \gamma$ — при 873 К.
- Ag_2S має напівпровідникові властивості зі змінною шириною забороненої зони.

Система Sn – S:

- Утворюються чотири проміжні сполуки: SnS, SnS₂ (конгруентне плавлення), Sn₃S₄ та Sn₂S₃ (інконгруентне плавлення).
- Відомі також низькотемпературні та високотемпературні модифікації станум(IV) сульфїду (SnS₂), що характеризуються різними кристалографічними параметрами.

Система Ag₂S – SnS₂:

- В цій системі утворюються тернарні сполуки, наприклад, Ag₈SnS₆, яка має поліморфні модифікації і конгруентно плавиться при високих температурах (~1112-1125 K).
- Також присутні фази Ag₂Sn₂S₃ і Ag₂Sn₂S₅ з різними типами плавлення (конгруентне, перитектичне).

Система Ag₂S – Ag₄P₂S₇:

- Формується чотири фази, і лише одна має конгруентний тип плавлення при (1092 K) всі інші мають більш складний механізм утворення (перитектичний або твердофазний).

Система Ag₈SnS₆ – Ag₇PS₆:

- Відзначено утворення неперервного ряду твердих розчинів з мінімумом на кривих ліквідусу і солідусу.
- Основними фазами є високотемпературні модифікації вихідних сполук, які при охолодженні переходять у низькотемпературні.

Ізотермічний переріз Ag₂S – SnS₂ – P₂S₅:

- На ізотермічному перерізі при 500 K ідентифіковано 12 однофазних полів і встановлено численні двофазні рівноваги, які розмежують

області у концентраційному трикутнику. У трикутнику є 10 трифазних полів, які розділені лініями двофазних рівноваг.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У даному розділі описано методику синтезу сплавів для вивчення фазового простору багатоеlementних систем. Охарактеризовано фізико-хімічні методи досліджень зразків.

2.1. Синтез зразків системи

Для синтезу зразків досліджуваної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$ використовували прості речовини та сполуки високого ступеня чистоти не менше 99,99 %.

Зважування розрахованих кількостей вихідних речовин проводили на аналітичних терезах ВЛА-200 з точністю до $\pm 0,00001$ г. Загальна маса наважки становила 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 $1,33 \times 10^2$ Па кварцевий контейнер герметизували на киснево-газовому пальнику.

Синтез полікристалічних зразків проводили прямим однотемпературним методом у печах шахтного типу СШОЛ-0.1,6/12-МЗ-У4-2 (ТУ 16.531.437-80) із системою регулювання і підтримки температури. Сполуки отримано синтезом з розплаву наступним режимом: нагрів до температури 670 К зі швидкістю 30 К/год, витримка впродовж доби (для зв'язування сірки); наступний нагрів до максимальної – 1220 К із зупинками на 10 год через кожні 100 град. Після 5 год витримки, температуру поступово понижували (~ 10 К/год) до 670 К. При цій температурі проводили відпал зразків протягом 250-500 год, далі сплави охолоджували в режимі виключеної печі.

2.2. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенографічний фазовий аналіз [46] – метод дослідження фазового складу матеріалу на основі рентгенівських дифракційних методів. Розрізняють два типи фазового аналізу: якісний та кількісний. Якісний аналіз передбачає виявлення і діагностику всіх закристалізованих фаз проби і базується на тому, що дифракційна картина багатофазної проби є суперпозицією дифракційних картин всіх фаз проби. Кількісний фазовий аналіз передбачає визначення вмісту всіх виявлених і діагностованих фаз і базується на пропорційності інтенсивності кожної фази суміші її вмісту в породі, руді. Похибка кількісного аналізу 5-10%.

В основу методу покладено явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній решітці. Кожна тверда кристалічна фаза має власну, притаманну їй кристалічну решітку. Кристалічна речовина є своєрідною дифракційною решіткою для рентгенівських променів, т. К. Відстані між атомами і площинами в кристалах можна порівняти з довжинами хвиль рентгенівського випромінювання.

Згідно зі схемою (рис. 2.1) і рівняння Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta ; \quad d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

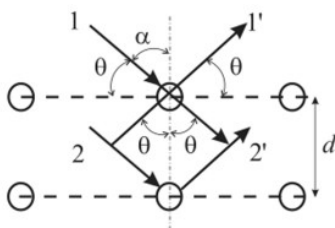


Рис. 2.1. Схема відображення рентгенівських променів від поверхні сіток кристала: 1,2 – промені первинного пучка; 1 «2» - відбиті промені; а кут падіння θ - кут між площиною та падаючими чи відбитими променями або кут ковзання (бреггівський кут); d - міжплощинна відстань.

При використанні монохроматичного рентгенівського випромінювання довжиною хвилі λ кожному міжплощинній відстані в кристалічній решітці (d) відповідає свій кут дифракційного розсіювання θ . Кут фіксується експериментально за допомогою рентгенівського дифрактометра, n - порядок відображення (ціле число 1, 2, 3 ...).

Відбите випромінювання матиме максимальне значення за умови, що різниця ходу (Δ) двох променів первинного пучка дорівнює цілому числу довжин хвиль $n\lambda$. В іншому випадку $\Delta \neq n\lambda$, відбувається взаємне поглинання відбитих хвиль.

Метод рентгенофазового аналізу заснований на тому, що кожному індивідуальному кристалічному речовині (фазі) відповідає свій набір максимальних відстаней (d) і відносних інтенсивностей (I / I_0) [47].

Дослідження (ідентифікаційно) кристалічної структури потрійних сульфідів та при побудову ізотермічних перерізів квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$ проводили рентгенофазовим методом аналізу. Проводився він шляхом порівняння порошкограм зразків між собою та з отриманими еталонними і теоретично розрахованими (програма Powder Cell 2.3) [48] порошкограмами бінарних та тернарних сполук. Дифрактограми одержували з допомогою дифрактометра ДРОН 4-13 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) [49] з наступними параметрами: діапазон кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ($10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ для склоподібних сплавів), крок – $0,05^\circ$, час експозиції в кожній точці – 5 с (для склоподібних сплавів – 4 с). Для приготування зразка для зйомки речовину старанно розтирали в агатовій ступці до сипкої маси. Змастивши гліцерином круглу скляну кювету, нанесли порошок таким чином, щоб поверхня зразка була рівною і співпадала з верхнім краєм кювети.

2.3. Диференційно-термічний аналіз

Метод диференційно-термічного аналізу (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 [50].

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). Температуру контролювали комбінованою платина/платино-родієвою термопарою (Pt/Pt

–Rh). Рівномірний нагрів печі здійснювали за допомогою програмного управління, зі швидкістю 10 К/хв, охолодження – в інерційному режимі. Максимальна температура нагріву становила 1220 К, що є граничною для використаної апаратури. Як еталон використовували Al_2O_3 , попередньо прожарений тривалістю 10 год при 1220 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 ~ 1 г.

2.4. Висновки до методики експерименту

У розділі 2 описано методику експерименту для дослідження системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7-\text{SnS}_2$, включаючи характеристику вихідних речовин, процедуру синтезу та використані методи аналізу. Максимальна температура синтезу складала 1220 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 (ДРОН 4-13 Cu K_α -випромінювання, K_β -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 термопари (Pt/Pt-Rh термопара).

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для вивчення взаємодії у досліджуваній системі необхідна інформація про обмежуючі сторони. Такими обмежуючими є системи Ag_2S

– $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ [39] і $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ [28]. 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): Ag_7PS_6 , Ag_3PS_4 , $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, та $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ (остання відповідає 20 мол. % P_4S_{10}). Для кращого сприйняття цю частину системи розтягуємо до 100 мол. % (рис. 3.1. б).

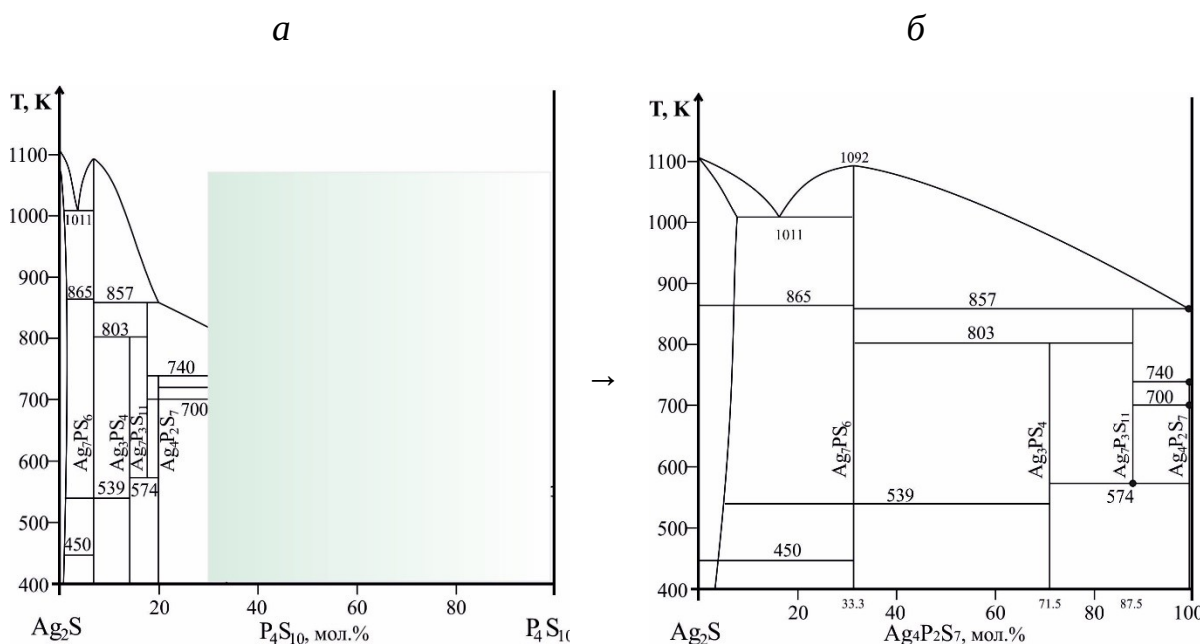


Рис. 3. 1. Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$: в інтервалі 0-100 мол. % P_4S_{10} (а) [39] та 0-100 мол. % $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ (б)

3.1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$ при 670 К

Попередньо досліджено ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{SnS}_2$ при 500 К [45], де між 12 однофазними полями (Ag_2S , SnS_2 , $\alpha\text{-P}_2\text{S}_5$, $\beta\text{-Ag}_7\text{PS}_6$, $\delta\text{-Ag}_3\text{PS}_4$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, AgPS_3 , $\gamma\text{'-Ag}_8\text{SnS}_6$, Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{SnP}_4\text{S}_{12}$, SnP_2S_7) знаходиться 21 область двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на 10 трифазних полів. При цій температурі утворюється дуже значна розчинність на основі ВТМ- Ag_8SnS_6 кубічної структури, ПГ $F\text{-}43m$ (до ~ 80 мол. % Ag_7PS_6); завдяки чому є значними

двофазні області $\text{Ag}_2\text{S} - \text{BTM} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ в частині $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ та $\text{BTM} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ в частині $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_4 - \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ концентраційного трикутника $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{SnS}_2$.

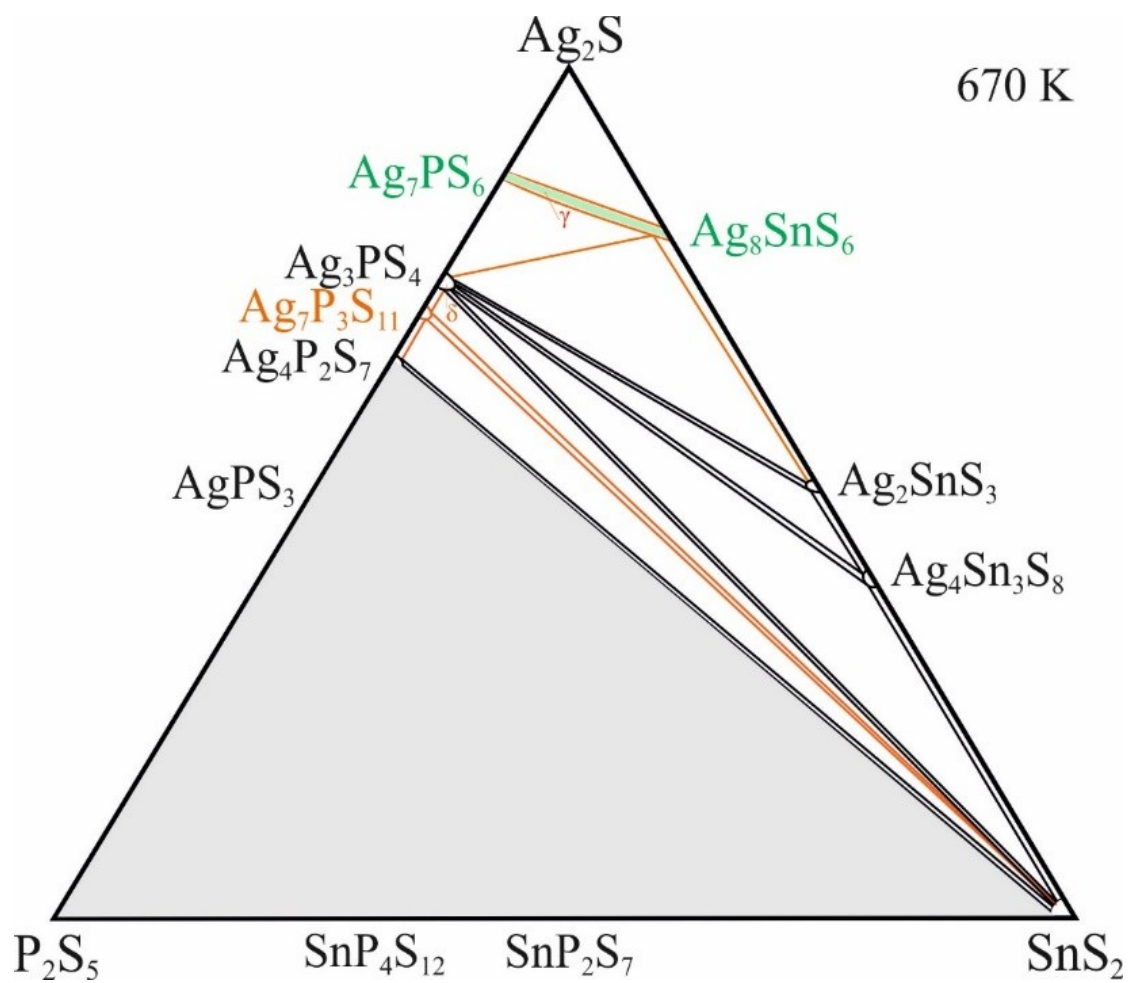
Так як сполука $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ існує в інтервалі 574 (температура твердофазного утворення)-857 К (температура перитектичного розпаду), то виникла необхідність провести дослідження взаємодії при температурах близьких до 600-700 К.

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

Якщо при 500 К між сполуками аргіродитного типу по перерізу $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ (рис. 1.12 [44, 45]) присутні тверді розчини на основі НТМ- $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (ПГ P_2I_3), ВТМ- Ag_8SnS_6 (ПГ $F-43m$) та двофазна область між ними, то при 670 К існує лише необмежений ряд твердих розчинів кубічної структури (ВТМ- $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, ПГ $F-43m$). Це відображається і на ізотермічному перерізі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$ при 670 К: маємо γ -твердий розчин між високотемпературними модифікаціями сполук $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ та Ag_8SnS_6 , які є ізоструктурними. Через що між трьома сполуками Ag_2S , $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ та Ag_8SnS_6 існує двофазна область.

Отже, при 670 К 8 однофазних полів (Ag_2S , $\gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, $\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_4$, $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, SnS_2) утворюють 12 областей двофазних рівноваг ($\text{Ag}_2\text{S} + \gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, $\gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_4$, $\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_4 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, $\gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 + \text{SnS}_2$, $\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_4 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_4 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_4 + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{SnS}_2$), які поділяють концентраційний трикутник на 8 полів трифазних взаємодій ($\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_4 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, $\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_4 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, $\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_4 + \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_4 + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{SnS}_2$).

a



↓

6

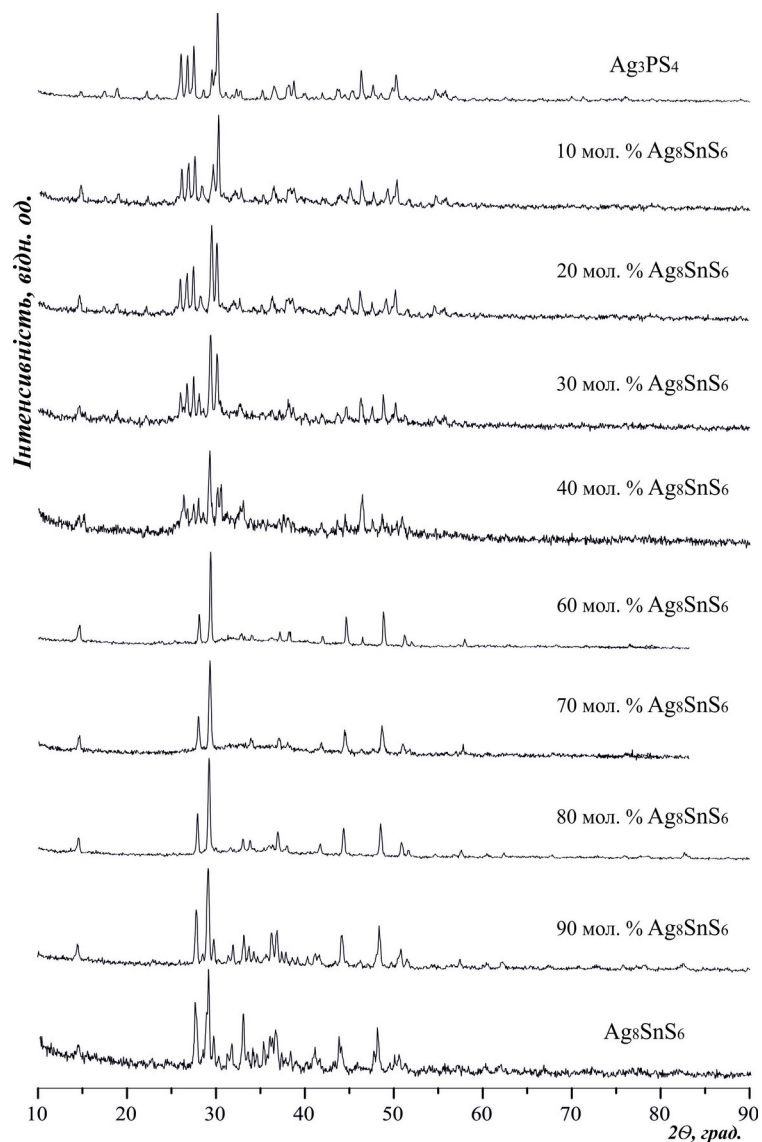


Рис. 3.3. Дифрактограми типових зразків перерізу $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

При 400 К на основі Ag_8SnS_6 утворюється область твердих розчинів: в межах 90-100 мол.% НТМ Ag_8SnS_6 (γ); при складі 70 мол. % – ВТМ Ag_8SnS_6 (γ'); між ними – їх суміш (рис. 3.3 та 3.4). Тобто, не зважаючи на умови відпалу (670 К протягом ~ 100 год) НТМ аргіродитної сполуки ($\gamma\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$) викристалізовується все одно. Процес евтектоїдного розпаду ВТМ- Ag_8SnS_6 ($\gamma' - \text{Ag}_8\text{SnS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \gamma' - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$) добре видно на рис. 3.4. Цей переріз є частиною значного двофазного поля в підсолідусній області ($\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \gamma' - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$).

Згідно ДТА побудовано діаграму стану цього політермічного перерізу (рис. 3.4).

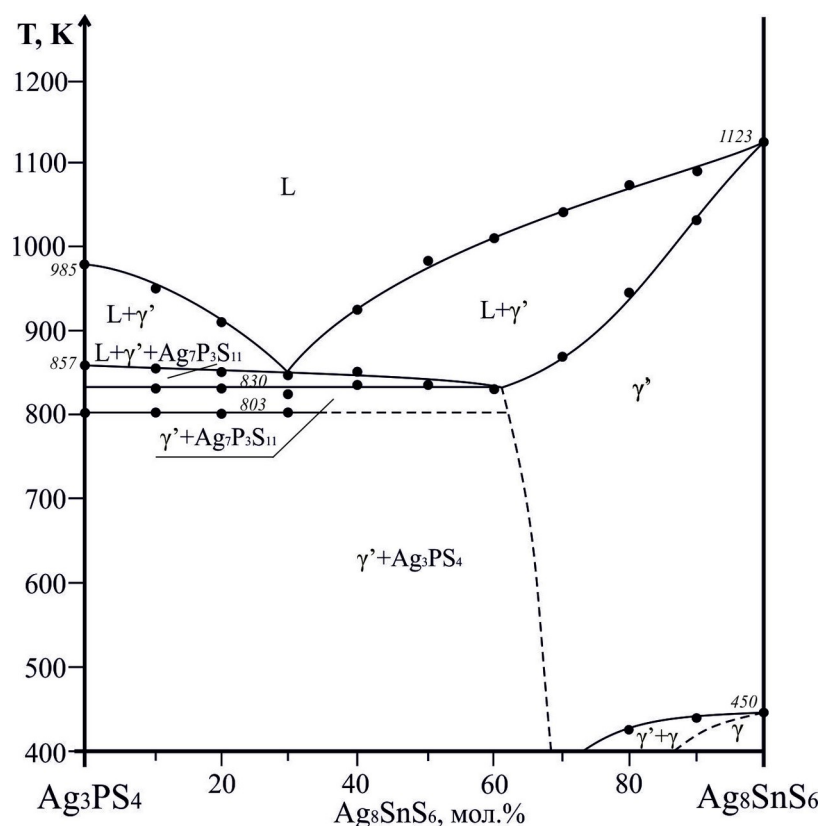


Рис. 3.4. Діаграма стану політермічного перерізу $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

Дві криві первинної кристалізації твердого розчину $\gamma\text{-Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ сходяться на 30 мол. % Ag_8SnS_6 та торкаються кривої вторинної кристалізації $\text{L}+\gamma\text{-Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ під перитектичною горизонталю, якій відповідає процес $\text{L}+\text{Ag}_7\text{PS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ перерізу $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}(2\text{P}_2\text{S}_5)$, на перитектичну площину процесу $\text{L}+\gamma\text{-Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 \leftrightarrow \delta\text{-Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$. Горизонталь при 803 K належить твердофазному утворенню Ag_3PS_4 . Розчинність на основі Ag_8SnS_6 становить ~ 35 мол. % при температурі відпалу (670 K). Від 450 K починається евтектоїдно розпадатися ВТМ- Ag_8SnS_6 ($\gamma\text{-Ag}_8\text{SnS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \gamma\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$). Температури фазових перетворень наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1.

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

№	Склад зразка моль%		Температура, К
	Ag ₃ PS ₄	Ag ₈ SnS ₆	
1	100		803, 830, 857, 985
2	90	10	803, 830, 850, 980
3	80	20	805, 832, 845, 910
4	70	30	804, 829, 840
5	60	40	833, 841, 925
6	50	50	835, 985
7	40	60	830, 1010
8	30	70	860, 1030
9	20	80	430, 980, 1063
10	10	90	443, 845, 1090
11		100	450, 1123

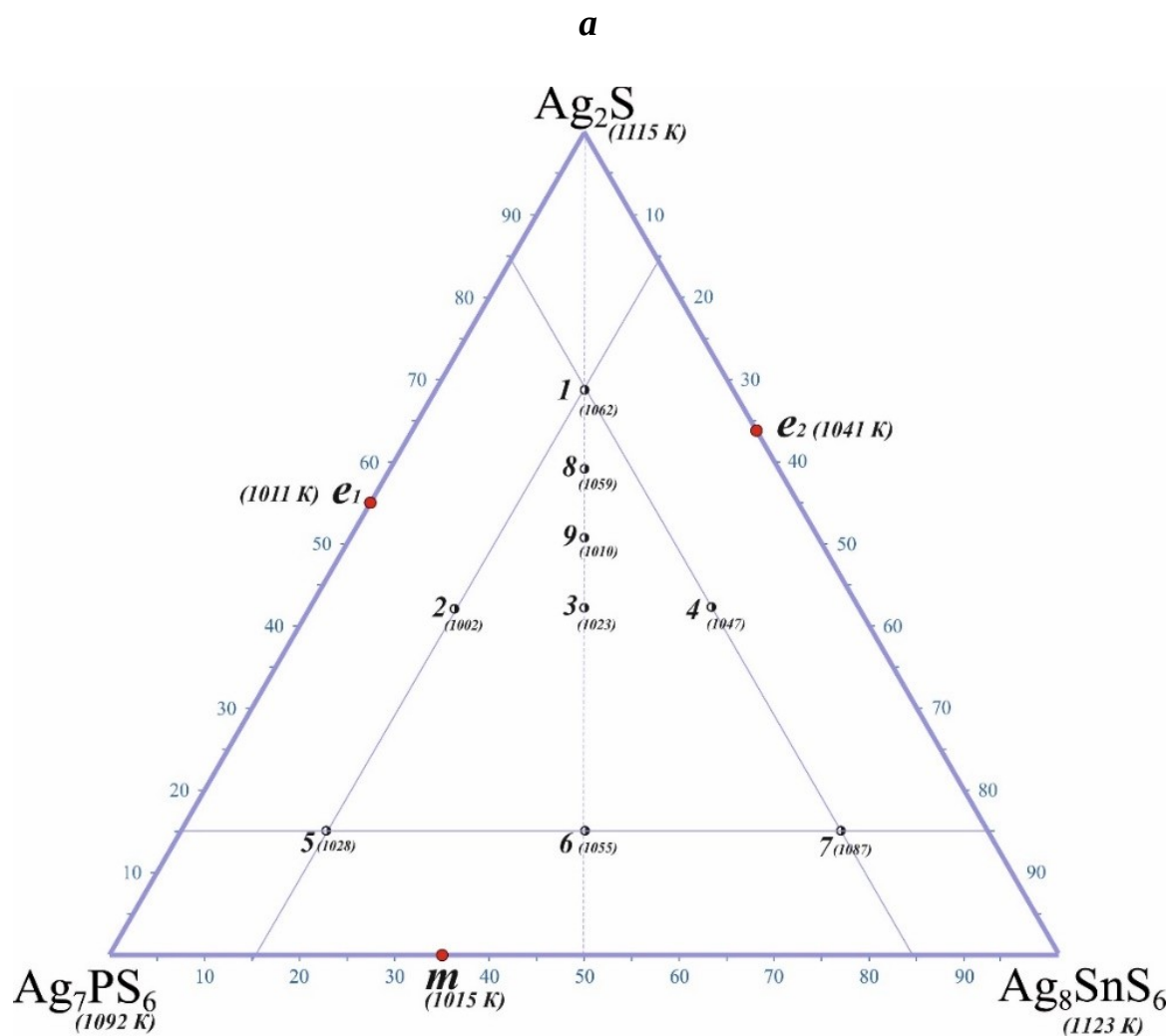
Результати РФА та ДТА узгоджуються між собою.

3.3. Проекції поверхонь ліквідуса підсистем Ag₂S – Ag₇PS₆ – Ag₈SnS₆ та Ag₃PS₄ – Ag₇PS₆ – Ag₈SnS₆

В роботі побудовані дві проекції поверхонь ліквідуса для підсистем Ag₂S – Ag₇PS₆ – Ag₈SnS₆ та Ag₃PS₄ – Ag₇PS₆ – Ag₈SnS₆ 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 даній роботі побудовано політермічний переріз Ag₃PS₄ – Ag₈SnS₆, який є третьою обмежуючою другої підсистеми.

Для вивчення взаємодії у підсистемі Ag₂S – Ag₇PS₆ – Ag₈SnS₆ було синтезовано 7 сплавів (рис. 3.5 а) та ще 2 додатково всередині системи для уточнень. Склади сплавів підбирали таким чином, щоб вони рівновіддалено лягали на прями, що відповідають ізоконцентрамам 15 мол. % кожного компонента та вздовж висоти трикутника цієї підсистеми від Ag₂S. Взаємодія між Ag₂S – Ag₇PS₆ [39] та Ag₂S – Ag₈SnS₆ [29] є евтектичного типу, а між Ag₇PS

6 – Ag_8SnS_6 утворюється неперервний ряд твердих розчинів [45].



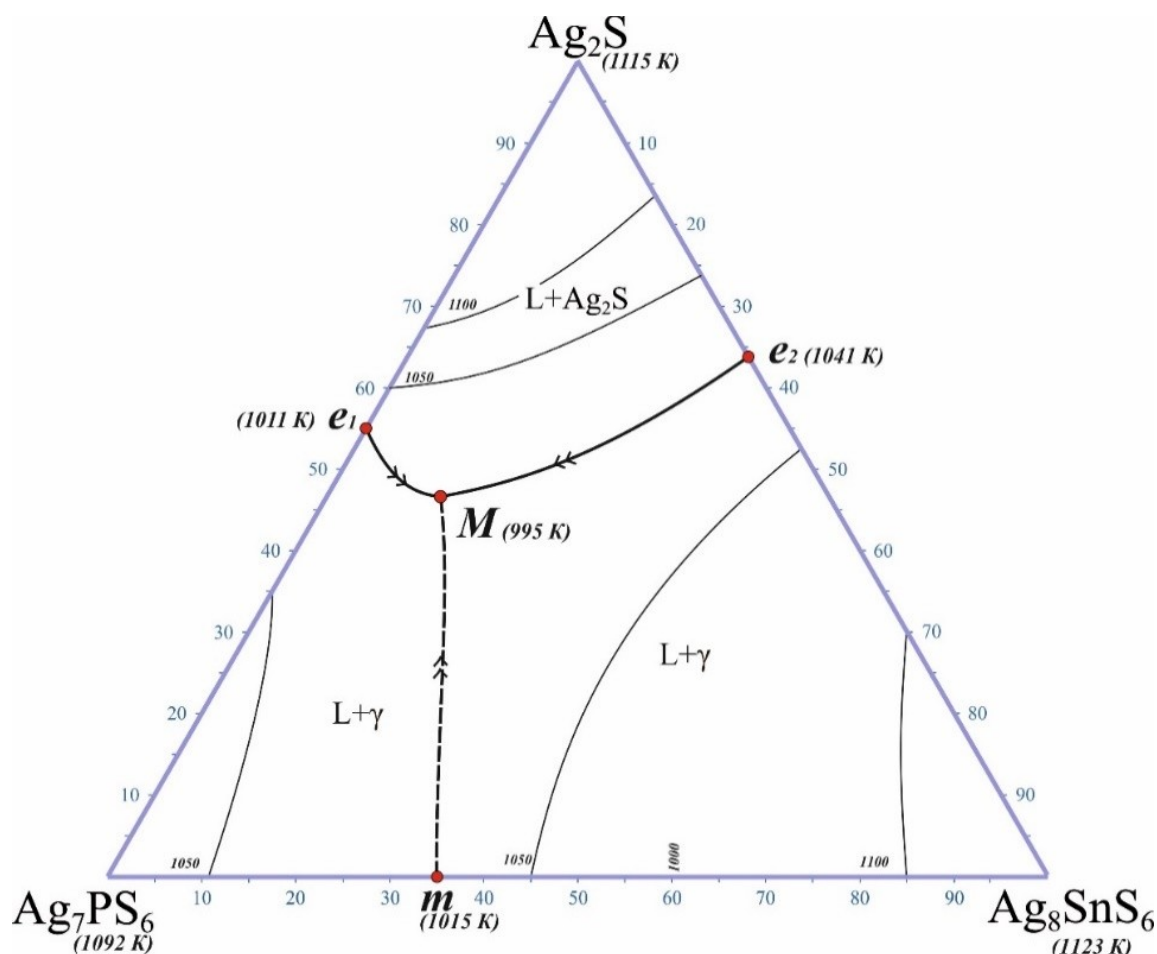


Рис. 3.5. Проекція поверхні ліквідусу підсистеми $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

Температури первинної кристалізації сплавів (табл. 3.2) у комплексі з літературними даними використовувалися для побудови проекції поверхні ліквідусу. Два додаткових сплави синтезували для встановлення точки мінімуму в трикомпонентній системі, так як один із сплавів (2) мав температуру нижчу від евтектики між Ag_2S та Ag_7PS_6 . За результатами, що одержано з врахуванням експериментальних даних термічного аналізу, побудовано проекцію ліквідусу на концентраційний трикутник квазіпотрійної підсистеми $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ (рис.3.5 б). Діаграма стану цієї системи відноситься до типу діаграм стану з моноваріантною евтектичною рівновагою $L \Leftrightarrow \text{VTM} - \text{Ag}_2\text{S} + \gamma - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, що обмежена двома квазіподвійними системами $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ евтектичного типу, та системою $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, в якій утворюються неперервні ряди твердих розчинів з мінімумом (γ -твердий розчин $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$) на основі тернарних сполук.

Первинній кристалізації ВТМ Ag_2S відповідає поверхня: $\text{Ag}_2\text{S}-e_1-e_2-\text{Ag}_2\text{S}$, а первинній кристалізації γ -твердого розчину на основі $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ – поверхня: $\text{Ag}_7\text{PS}_6-e_1-M-e_2-\text{Ag}_8\text{SnS}_6$. Евтектичний процес $L \leftrightarrow \text{VTM-Ag}_2\text{S} + \gamma\text{-Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ проходить в інтервалі температур 1011-995 К зі сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ та 1041-995 К зі сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, а тому є моноваріантним (лінія моноваріантної рівноваги e_1-M-e_2).

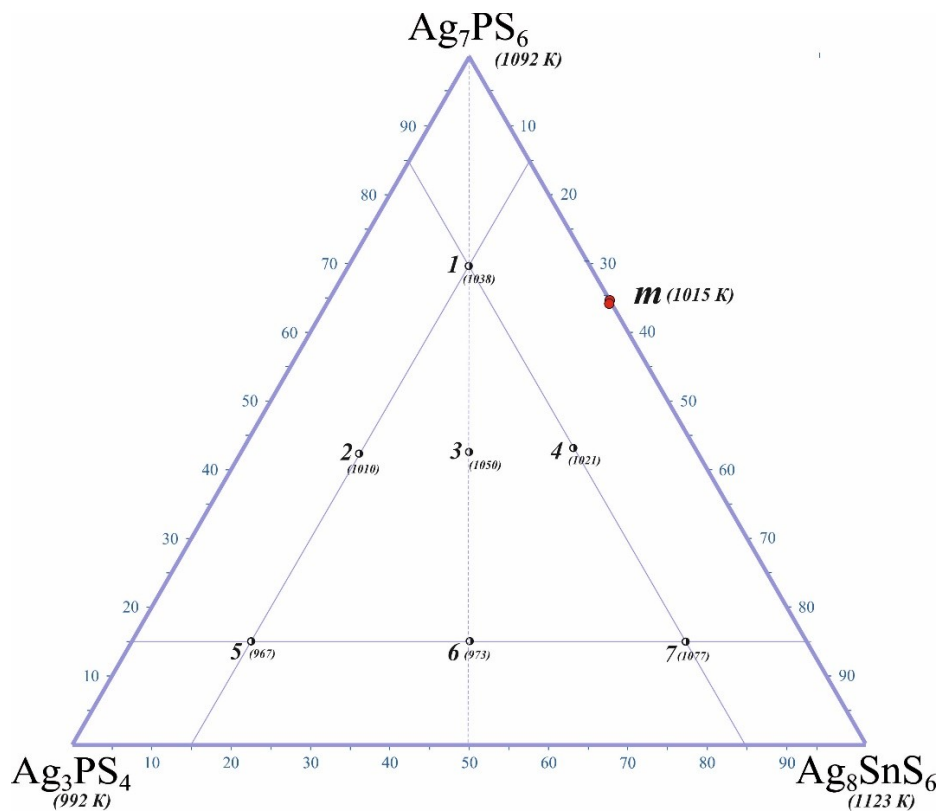
Таблиця 3.2.

Температури ліквідусу в межах $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

№	Склад			Температура, К
	Ag_2S	Ag_7PS_6	Ag_8SnS_6	
1	70	15	15	1062
2	43	42	15	1002
3	43	28	29	1023
4	43	14,5	42,5	1047
5	15	70	15	1028
6	15	42,5	42,5	1055
7	15	14	69	1087
8	60	20	20	1059
9	51,5	23	25	1010

Наступною вивчалася підсистема $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, 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.

а



σ

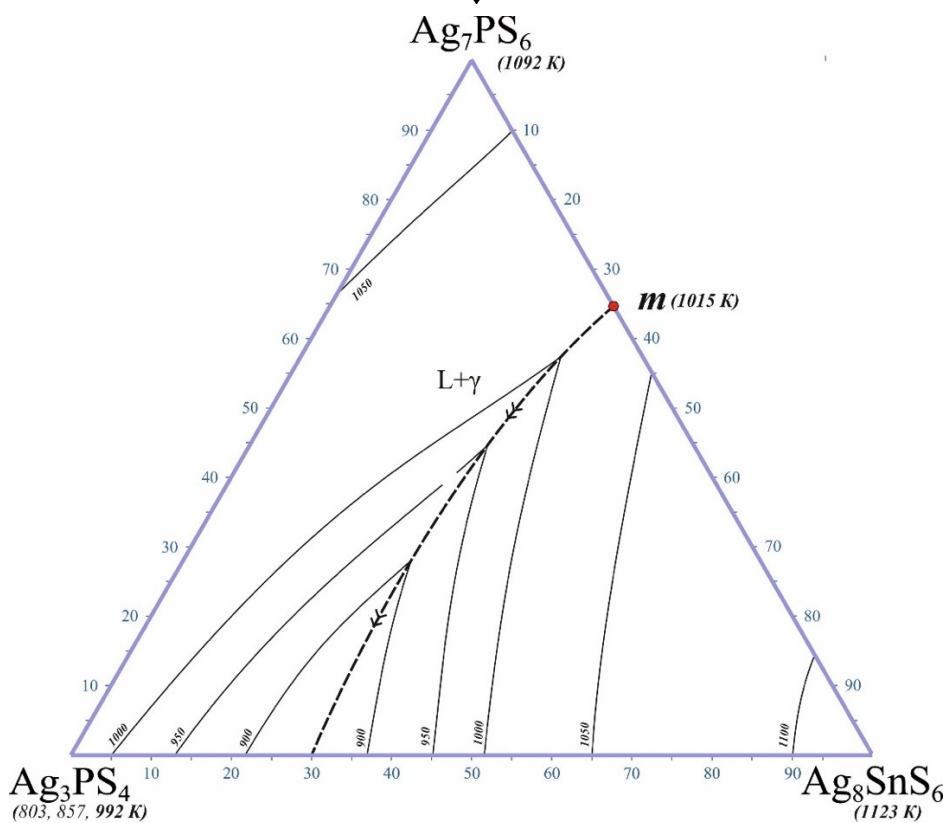


Рис. 3.6. Поверхня ліквідусу підсистеми Ag_7PS_6 - Ag_3PS_4 - Ag_8SnS_6

За результатами літературних джерел та даних дослідження синтезованих зразків побудовано проекцію поверхні ліквідусу (рис. 3.6, б), яка складається з двох полів первинної кристалізації але лише однієї фази у γ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ – твердого розчину, що утворюється між ВТМ сполук Ag_7PS_6 та Ag_8SnS_6 кубічної структури. Через мінімум (точка *m* на обмежувчій $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$) ця поверхня має поглиблення по всьому трикутнику аж до сторони $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, що демонструє і побудована діаграма стану цього політермічного перерізу (рис. 3.4).

Табличка 3.3.

Температури ліквідусу в межах $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

№	Склад			Температура, К
	Ag_7PS_6	Ag_3PS_4	Ag_8SnS_6	
1	70	15	15	1038
2	42,5	42,5	15	1010
3	42,5	28	29,5	1050
4	42,5	17,5	40	1021
5	15	70	15	967
6	15	42,5	42,5	973
7	15	15	70	1077

3.4. Висновки до результатів експерименту

1. Побудовано за результатами РФА отриманих сплавів та літературними даними ізотермічний переріз підсистеми $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$ при 670 К.
2. Побудовано за результатами РФА та ДТА діаграму стану політермічного перерізу $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$.
3. Побудовано дві проекції поверхонь ліквідусу для підсистем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ та $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ з використанням літературних даних та результатів РФА та ДТА синтезованих зразків.

ВИСНОВКИ

Для вивчення фізико-хімічної взаємодії у системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 - \text{SnS}_2$ використовували інформація про обмежуючі сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ і $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$. 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: $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_{11}$, та $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ (остання відповідає 20 мол. % P_4S_{10}). В другій $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ утворюються три сполуки: Ag_8SnS_6 , Ag_4SnS_4 , Ag_2SnS_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), то виникла необхідність провести дослідження взаємодії при температурах близьких до 600-700 К.

За результатами РФА побудовано ізотермічний переріз системи при 670 К $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{SnS}_2$. При цій температурі утворюються 8 однофазних полів (Ag_2S , $\gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, $\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, Ag_2SnS_3 , Ag_4SnS_3 , SnS_2) утворюють 12 областей двофазних рівноваг ($\text{Ag}_2\text{S} + \gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, $\gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, $\gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \text{Ag}_4\text{SnS}_3$, $\text{Ag}_4\text{SnS}_3 + \text{SnS}_2$, $\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_4\text{SnS}_3$, $\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{SnS}_2$), які поділяють концентраційний трикутник на 8 полів трифазних взаємодій ($\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \gamma' - \text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, $\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_2\text{SnS}_3 + \text{Ag}_4\text{SnS}_3$, $\delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Ag}_4\text{SnS}_3 + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \delta - \text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{SnS}_2$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{SnS}_2$).

Побудовано політермічний переріз $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{S}_{11} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$. При 400 К на основі Ag_8SnS_6 утворюється область твердих розчинів: в межах 90-100 мол. % НТМ Ag_8SnS_6 (γ); при складі 70 мол. % – ВТМ Ag_8SnS_6 (γ'); між ними – їх суміш. Тобто, не зважаючи на умови відпалу (670 К протягом ~100 год) НТМ аргіродитної сполуки ($\gamma - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$) викристалізовується все одно. Процес евтектоїдного

розпаду ВТМ- Ag_8SnS_6 (γ' - $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \gamma'$ - Ag_8SnS_6). Цей переріз є частиною значного двофазного поля в підсолідусній області ($\text{Ag}_3\text{PS}_4 + \gamma'$ - Ag_8SnS_6). Дві криві первинної кристалізації твердого розчину γ' - $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ сходяться на 30 мол. % Ag_8SnS_6 та торкаються кривої вторинної кристалізації $L + \gamma'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 + \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ під перитектичною горизонталю, якій відповідає процес $L + \text{Ag}_7\text{PS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ перерізу $\text{Ag}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}(2\text{P}_2\text{S}_5)$, на перитектичну площину процесу $L + \gamma'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6 \leftrightarrow \delta\text{-Ag}_3\text{PS}_4 + \text{Ag}_2\text{SnS}_3$. Горизонталь при 803 К належить твердофазному утворенню Ag_3PS_4 . Розчинність на основі Ag_8SnS_6 становить ~35 мол. % при температурі відпалу (670 К). Від 450 К починається евтектоїдно розпадатися ВТМ- Ag_8SnS_6 (γ' - $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{PS}_4 + \gamma'$ - Ag_8SnS_6).

Побудовано проекції поверхонь ліквідуса двох підсистем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ та $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ з використанням літературних даних по обмежуючих $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ та по результатах власних досліджень політермічного перерізу $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$. Діаграма стану першої системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ відноситься до типу діаграм стану з моноваріантною евтектичною рівновагою $L \leftrightarrow \text{ВТМ-}\text{Ag}_2\text{S} + \gamma'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, що обмежена двома квазіподвійними системами $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ евтектичного типу, та системою $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, в якій утворюються неперервні ряди твердих розчинів з мінімумом (γ -твердий розчин $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$) на основі тернарних сполук. Первинній кристалізації ВТМ- Ag_2S відповідає поверхня: $\text{Ag}_2\text{S}-e_1-M-e_2-\text{Ag}_2\text{S}$, а первинній кристалізації γ -твердого розчину на основі $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ – поверхня: $\text{Ag}_7\text{PS}_6-e_1-M-e_2-\text{Ag}_8\text{SnS}_6$. Евтектичний процес $L \leftrightarrow \text{ВТМ-}\text{Ag}_2\text{S} + \gamma'$ - $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ проходить в інтервалі температур 1011-995 К зі сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ та 1041-995 К зі сторони $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, а тому є моноваріантним (лінія моноваріантної рівноваги e_1-M-e_2). Проекція поверхні ліквідуса другої підсистеми $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ складається з двох полів первинної кристалізації але лише однієї фази γ' - $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ – твердого

розчину, що утворюється між ВТМ сполук Ag_7PS_6 та Ag_8SnS_6 кубічної структури. Через мінімум (точка m на обмежуючій $\text{Ag}_7\text{PS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$) ця поверхня має поглиблення по всьому трикутнику аж до сторони $\text{Ag}_3\text{PS}_4 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Срібло // Українська мала енциклопедія : 16 кн. : у 8 т. / проф. Є. Онацький. — Накладом Адміністрації УАПЦ в Аргентині. — Буенос-Айрес, 1965. — Т. 7, кн. XIV : Літери Сен — Сті. — С. 1828-1829. — 1000 екз.
- [2] Металовмісні лікарські препарати. — К., 2000; Суховеев І.В., Сенченко Г.Г., Ковтун Г.О.
- [3] Деркач Ф. А. Хімія: посібник для студентів вищих учбових закладів / Ф. А. Деркач. — Львів: Львівський університет, 1968. — 312 с.
- [4] <https://studfile.net/preview/1785142/>
- [5] Paravyan N. A. Olovyannaya chuma // *Khimiya i zhizn.* — 1979. — № 7. — S. 69-70.
- [6] <https://uk.wikipedia.org/wiki/Олово>
- [7] Bolshakov K. A.; Fedorov P. I. (1984). *Khimiya i tekhnologiya malikh metallov Khimiya*.
- [8] Rossoshinskii A. A. Olovo v protsessakh paiki / A. A. Rossoshinskii, Yu. K. Lapshov, B. P. Yatsenko. — Kiev: Nauk. dumka, 1985. — 197 s
- [9] <https://uk.wikipedia.org/wiki/Фосфор>
- [10] Деркач Ф. А. Хімія. — Львів : Львівський університет, 1968. — 312 с.
- [11] Vasyleha M. D. *Tsikava khimiia*. — Kyiv : Radianska shkola, 1980.
- [12] <https://uk.wikipedia.org/wiki/Сірка>
- [13] Hlosarii terminiv z khimii // Y. Opeida, O. Shvaika. *In-t fizyko-orhanichnoi khimii ta vuhlekhimii im. L. M. Lytvynenka NAN Ukrainy, Donetskyi natsionalnyi universytet*. — Donetsk: Veber, 2008. — 758 s.

- [14] Stepanov, S. M., Ivanov, K. V. Toksychnist i vplyv sirky na orhanizmy. – Odesa: Chornomorska knyha, 2015. – 312 s.
- [15] Чаругін І. А. *Сірка і її сполуки у хімії та промисловості*. – : Мір, 2015. – 290 с.
- [16] Diagrammi sostoyaniya dvoynikh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza. Bannikh O. A., Budberg P.B., Alisova S. P. i dr. Metallurgiya, 1986 g.
- [17] Dvoynie i mnogokomponentnie sistemi na osnove medi. pod red. Shukhardina S.V. Nauka, 1979 g.
- [18] Diagrammi sostoyaniya dvoynikh metallicheskiykh sistem red. Lyakisheva N.P. Mashinostroenie, 1996-2000 g
- [19] Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A. Artificial silver sulfide Ag₂S: 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>.
- [20] 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 α - Ag₂S and argentite β -Ag₂S. Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. Vol. 18, No 6. P. 4617–4626. DOI:<https://doi.org/10.1039/c5cp07224g>
- [21] Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A. Sintez nanokristallov sulfida serebra. Neorganicheskie materialy. 2015. T. 51, No 8. S. 759–766.
- [22] Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., Iida H., Mori M., Savrasov S. Electronic structure of Ag₂S, band calculation and photoelectron spectroscopy. Solid State Ionics. 2003. No 158. C. 167–175.
- [23] Blanton T., Misture S., Dontula N., Zdzieszynski S. In situ high-temperature X-ray diffraction characterization of silver sulfide, Ag₂S. Materials Science. 2011. Vol. 26, No 2. P. 114–116. DOI:<https://doi.org/10.1154/1.3583564>

- [24] Lyakisheva N.P. Diagrammi sostoyaniya dvoynikh metallicheskih sistem : spravochnik. T. 1. Moskva : Mashinostroenie, 1996. 992 s.
- [25] Karakhanova M. I., Pashinkin A. S., Novoselova A. V. O diagramme plavkosti olovo – sera. Neorganicheskie materiali. 1966. T. 2, No 6. S. 991–996.
- [26] Hazen R. M., Finger L. W. The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. I. SnS₂, berndtite. Phase Transition. 1992. Vol. 38. P. 127–220.
- [27] Guenter J. R., Oswald H. R. Neue polytype Form von Zinn(IV)-sulfid. Journal of Applied Crystallography. 1989. Vol. 22. P. 622–623.
- [28] Кохан О. П. Взаємодія в системах Ag₂X–BIVX₂ (BIV – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і властивості сполук : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 1996. 21 с.
- [29] Gorochov O. Les composes Ag₈MX₆ (M=Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te). Bulletin de la Société Chimique de France. 1968. Vol. 6. P. 2263–2275.
- [30] Wang N., Fan A. K. An experimental study of the Ag₂S – SnS₂ pseudobinary join. Neues Jahrbuch für Mineralogie. 1989. Vol. 160. P. 33–36.
- [31] Wang N. New data for Ag₈SnS₆ (canfeildite) and Ag₈GeS₆ (argyrodite). Neues Jahrbuch für Mineralogie. 1978. P. 269–272.
- [32] Kitazawa H., Kitakaze A., Sugaki A. Phase relation on the Ag – Sn – S system. Collected Abstract Mineral. Soc. Japan. 1985. Vol. 19.
- [33] Nekrasov I. Y., Kulakov M. P., Sokolovskaya Z. D., Chichagov A. V. Phase relations in the tin-silver systems Ag₂S – SnS and Ag₂S – SnS₂. Geochemistry International. 1976. Vol. 13. P. 23–34.

[34] Amiel O., Frankel D. C., Wada H. Crystal structure and conductivity of the new superionic conductors $\text{Ag}_4\text{Zr}_3\text{S}_8$ and $\text{Ag}_{3.8}\text{Sn}_3\text{S}_8$. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995. Vol. 116. P. 409–421.

[35] Piskach L. V., Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D. Interaction of argyrodite family compounds with the chalcogenides of II-b elements. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 421, No 1–2. P. 98–104.

[36] Belandria E., Avila R., Fernández B. J. Synthesis and characterization of the ternary compound Ag_2SnS_3 . *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 39. P. 132–133.

[37] Fedorchuk A. O., Zhabankov O. Ye., Lakshminarayana G. Synthesis and spectral features of Ag_2SnS_3 crystals. *Materials Chemistry and Physics*. 2012. Vol. 135, No 2–3. P. 249–253.

[38] Hull S., Berastegui P., Grippa A. Ag^+ diffusion within the rock-salt structured superionic conductor $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005. Vol. 17. P. 1067–1084.

[39] Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide–tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *Journal of Alloys and Compounds*. 1992. Vol. 189. P. 209–215.

[40] Blachnik R., Wickel U. Phasenbeziehungen im System Ag-As-S und thermochemisches Verhalten von Ag_7MX_6 -Verbindungen ($\text{M} = \text{P, As, Sb}$; $\text{X} = \text{S, Se}$). *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1980. Vol. 35 b. P. 1268–1271. DOI:<https://doi.org/10.1515/znb-1980-1019>.

[41] Kuhs W. F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – A new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Materials Research Bulletin*. 1979. Vol. 14, No 2. P. 241–248. DOI: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.

[42] 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>.

[43] 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.

[44] Березнюк О. П. Фазові рівноваги, склоутворення і властивості проміжних фаз у системах $\text{Cu}(\text{Ag}) \geq \text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}$, $-\text{As}(\text{Sb}), \text{S}(\text{P}, \text{S};)$: дис.... д-ра філософії, спец. 102 - Хімія.- Волинський нац. ун-т. ім. Л. Українки, 2023, Ужгород, 180 с.

[45] 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>.

[46] https://uk.wikipedia.org/wiki/Рентгенографічний_фазовий_аналіз

[47] <https://ela.kpi.ua/server/api/core/bitstreams/b07007ee-9f5d-4a6e-9588-896df382a1e0/content>

[48] Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. – Berlin., 1999.

[49] Difraktometr rentgenovskii DRON 4-13. Rukovodstvo po ekspluatatsii. SPb.: NPP Burevestnik, 1998. 100 с.

[50] <https://studfile.net/preview/5995690/page:2/>

[51] <https://chatgpt.com/g/g-mzFm1dKjW-chat-gpt/c/6757261f-2790-8010-b68e-4b7bf78e1839>

ДОДАТКИ

Додаток А



Додаток Б

Правила техніки безпеки при роботі з фосфором [51]

Фосфор (особливо білий) є хімічною речовиною з підвищеною небезпекою через його високу реакційну здатність, токсичність і здатність до самозаймання. Робота з фосфором повинна проводитися відповідно до наступних правил техніки безпеки:

1. Загальні вимоги

1.1. До роботи з фосфором допускаються особи, які пройшли інструктаж із техніки безпеки, медичний огляд і мають відповідну кваліфікацію.

1.2. Робоче місце має бути обладнане витяжною шафою з ефективною вентиляцією.

1.3. Фосфор слід зберігати у спеціально відведеному приміщенні, окремо від інших хімічних речовин, у заповнених водою контейнерах, щоб запобігти контакту з повітрям.

2. Засоби індивідуального захисту (ЗІЗ)

2.1. Під час роботи необхідно використовувати:

- Лабораторний халат із щільної тканини.
- Захисні рукавички з хімічно стійких матеріалів (наприклад, неопрен чи нітрил).
- Захисні окуляри або щиток для обличчя.
- Респіратор у разі роботи з білим фосфором для запобігання вдиханню парів.

2.2. У разі роботи з великими кількостями або в умовах підвищеної небезпеки використовують додатковий захист, наприклад, термостійкий костюм.

3. Вимоги до поводження з фосфором

3.1. Білий фосфор:

- Працювати з ним необхідно під шаром води або інертної рідини (наприклад, гліцерину).
- Категорично забороняється допускати контакт білого фосфору з відкритим повітрям через небезпеку самозаймання.

3.2. Червоний фосфор:

- Його обробляють у закритих системах, оскільки пил червоного фосфору може утворювати вибухонебезпечну суміш із повітрям.
- Уникати тертя та ударів під час роботи, оскільки це може спричинити займання.

3.3. Всі операції, пов'язані з нагріванням, проводяться у спеціальних лабораторних установках із дистанційним керуванням.

4. Зберігання

4.1. Білий фосфор зберігається під шаром води у герметичних контейнерах із маркуванням “ВИБУХОНЕБЕЗПЕЧНО”.

4.2. Червоний фосфор зберігається в сухих, добре вентильованих приміщеннях із температурою не вище 25 °С.

4.3. Забороняється зберігати фосфор поруч із кислотами, окисниками, лугами та легкозаймистими речовинами.

5. Дії у разі аварійних ситуацій

5.1. При самозайманні білого фосфору:

- Гасіння здійснюється за допомогою піску, азоту або водяної пари. Використовувати воду дозволяється тільки у великих кількостях для охолодження.

- Заборонено використовувати пінні чи порошкові вогнегасники.

5.2. При потраплянні фосфору на шкіру:

- Негайно промити уражену ділянку водою і видалити залишки фосфору пінцетом.
- Застосувати розчин мідного купоросу (CuSO_4) для нейтралізації залишків фосфору.
- Звернутися до лікаря.

5.3. При вдиханні парів фосфору:

- Вивести потерпілого на свіже повітря.
- У разі необхідності забезпечити штучне дихання.

5.4. У разі розливу:

- Білий фосфор збирають під шаром води за допомогою неіскрових інструментів (наприклад, скляних або пластикових).
- Червоний фосфор змітають і видаляють із приміщення у герметичних контейнерах.

6. Заборони

- 6.1. Забороняється працювати з фосфором без витяжної вентиляції.
- 6.2. Не допускається використання металевих інструментів для контакту з білим фосфором.
- 6.3. Заборонено залишати фосфор без нагляду навіть на короткий час.

7. Додаткові рекомендації

- 7.1. Після роботи з фосфором усі інструменти та поверхні ретельно очищаються від залишків речовини.

7.2. Всі відходи фосфору утилізуються у спеціальних контейнерах відповідно до регламенту з утилізації токсичних відходів.

Додаток В

**Розрахунок наважок вихідних речовин для компоновки зразків
перерізу Ag_3PS_4 - Ag_8SnS_6**

" Ag_3PS_4 / Ag_8SnS_6 " Ag P S Sn "

"							
"							
"0	/ 100	1.102522	-	0.245811	0.151667		11
"							
"10	/ 90	1.098274	0.004205	0.252482	0.14504	"	10
"							
"20	/ 80	1.093459	0.008971	0.260043	0.137527	"	9
"							
"30	/ 70	1.087955	0.014419	0.268685	0.128941	"	8
"							
"40	/ 60	1.081604	0.020705	0.278659	0.119032	"	7
"							
"50	/ 50	1.074193	0.028041	0.290297	0.107469	"	6
"							
"60	/ 40	1.065433	0.036712	0.304054	0.093802	"	5
"							
"70	/ 30	1.054918	0.04712	0.320566	0.077397	"	4
"							
"80	/ 20	1.042063	0.059845	0.340752	0.05734	"	3
"							
"90	/ 10	1.025988	0.075756	0.365995	0.03226	"	2
"							
"100	/ 0	1.005311	0.096223	0.398466		"	1
"							
"							
"		Ag	P	S	Sn		