

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

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

На правах рукопису

ДЕРКАЧ ПАВЛО МИКОЛАЙОВИЧ

**Політермічні перерізи систем
 $A^I_2S - As_2S_3 - SnS_2$ ($A^I - Cu, Ag$)**

Спеціальність 102 Хімія

Робота на здобуття освітнього рівня «Магістр»

Науковий керівник:

ПІСКАЧ ЛЮДМИЛА ВАСИЛІВНА

кандидат хімічних наук, професор

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № _____

засідання кафедри неорганічної та
фізичної хімії

від _____ 20__ р.

Завідувач кафедри

проф. Гулай Л. Д. _____

ЛУЦЬК – 2024

АНОТАЦІЯ

Автор – Деркач П. М. «Політермічні перерізи систем $A^I_2S - As_2S_3 - SnS_2$ ($A^I - Cu, Ag$)». Робота на здобуття освітнього рівня «Магістр» за спеціальністю 102 Хімія. Волинський національний університет імені Лесі Українки МОН України. 81 сторінка магістерської роботи, 13 таблиць, 37 рисунків, 4 додатки, 75 джерел.

В роботі проведено літературний огляд по подвійних, квазіподвійних та квазіпотрійних системах. У системах $\{Cu, Ag, As, Sn\} - S$ утворюються бінарні сполуки Cu_2S , Ag_2S , As_2S_3 , SnS_2 , які мають конгруентний характер плавлення при температурах 1400 К, 1115 К, 583 К і 1138 К відповідно. Екологічність, доступність і широкий спектр фізико-хімічних властивостей станітів, арсенітів купруму (I) та аргентуму (I) роблять їх привабливими для подальших досліджень і розробки новітніх технологій. В системі $Cu_2S - As_2S_3$ ідентифіковано три сполуки: Cu_3AsS_3 (кубічна сингонія, ПГ $I-43m$), $Cu_6As_4S_9$ (триклінна сингонія, ПГ $P1$), $Cu_4As_2S_5$ (моноклінна сингонія, ПГ Cc). Система $Ag_2S - As_2S_3$ характеризується утворенням двох сполук Ag_3AsS_3 (тригональна сингонія, ПГ $R3c$) та $AgAsS_2$ (моноклінна сингонія, ПГ $C2/c$). У системі $Cu_2S - SnS_2$ існує три сполуки: Cu_2SnS_3 (тетрагональна сингонія, ПГ $I-42m$), Cu_4SnS_4 (орторомбічна сингонія, ПГ $Pnma$), $Cu_2Sn_4S_9$ (тригональна сингонія, ПГ $R-3m$). У срібловмісній системі з оловом $Ag_2S - SnS_2$ також утворюється три сполуки: Ag_8SnS_6 (НТМ з орторомбічною сингонією, ПГ $Pna2_1$; ВТМ з кубічною сингонією, ПГ $F-43m$) та Ag_2SnS_3 (моноклінна сингонія, ПГ Cc), $Ag_2Sn_2S_5$ (кубічна сингонія, ПГ $P4_132$). Фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійних системах $Cu_2S - As_2S_3 - SnS_2$ та $Ag_2S - As_2S_3 - SnS_2$ при температурі 500 К представлена ізотермічними перерізами. Відомо про існування нових тетрарних сполук складу $Cu_6As_4SnS_{11}$ та $Ag_{11}As_3SnS_{12}$.

В представленій роботі високотемпературним методом отримано близько 40 сплавів і проведено рентгенофазовий та диференційно-термічний аналіз деяких попередньо отриманих та синтезованих зразків систем $Cu(Ag)_2S -$

$\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. Вперше побудовано діаграми стану 10 систем: $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11} - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$.

Систематичне дослідження політермічних перерізів у трикомпонентних системах дозволяє глибше зрозуміти особливості взаємодії між компонентами та фазову поведінку системи при зміні температури. Отримання нових даних про рівноважні фази та області їхньої стабільності сприятиме розширенню наукових знань про багатоконпонентні халькогенідні системи, а також забезпечить наукову базу для розробки нових матеріалів з заданими властивостями.

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

Ключові слова: квазіпотрійна система, рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, ізотермічний переріз, фазові діаграми; евтектична взаємодія.

SUMMARY

Author: P. M. Derkach. «Vertical Sections of the $A^I_2S - As_2S_3 - SnS_2$ ($A^I - Cu, Ag$) Systems». Master of Sciences thesis, specialty 102 Chemistry. Lesya Ukrainka Volyn National University, Ministry of Education and Science of Ukraine. The thesis consists of 81 pages, includes 13 tables, 37 figures, 4 appendices, and 75 references sources.

The study includes a literature review of binary, quasi-binary, and quasi-ternary systems. The binary compounds Cu_2S , Ag_2S , As_2S_3 , and SnS_2 are formed in the $\{Cu, Ag, As, Sn\} - S$ systems. The compounds exhibit congruent melting behavior at 1400 K, 1115 K, 583 K, and 1138 K, respectively. Environmentally friendly and earth-abundant stannites and arsenites of copper (I) and silver (I) make the attractive for further research and the development of innovative technologies in a broad range of physico-chemical properties. Three compounds were identified in the $Cu_2S - As_2S_3$ system, Cu_3AsS_3 (cubic symmetry, SG $I-43m$), $Cu_6As_4S_9$ (triclinic SG $P1$), $Cu_4As_2S_5$ (monoclinic SG Cc). The $Ag_2S - As_2S_3$ system is characterized by the formation of two compounds, Ag_3AsS_3 (trigonal SG $R3c$), $AgAsS_2$ (monoclinic SG $C2/c$). Three compounds exist in the $Cu_2S - SnS_2$ system, Cu_2SnS_3 (tetragonal SG $I-42m$), Cu_4SnS_4 (orthorhombic SG $Pnma$), $Cu_2Sn_4S_9$ (trigonal SG $R-3m$). Three compounds are also formed in the silver-containing $Ag_2S - SnS_2$ system, Ag_8SnS_6 (LTM, orthorhombic SG $Pna2_1$; HTM: cubic SG $F-43m$), Ag_2SnS_3 (monoclinic SG Cc), $Ag_2Sn_2S_5$ (cubic SG $P4_132$). The physico-chemical interaction in the quasi-ternary systems $Cu_2S - As_2S_3 - SnS_2$ and $Ag_2S - As_2S_3 - SnS_2$ at 500 K is represented by isothermal sections. The existence of new quaternary compounds with compositions $Cu_6As_4SnS_{11}$ and $Ag_{11}As_3SnS_{12}$ was reported.

Approximately 40 alloys were obtained using a high-temperature method, and X-ray phase and differential thermal analysis were employed on some of the pre-synthesized and newly synthesized samples of the $Cu(Ag)_2S - As_2S_3 - SnS_2$ systems. For the first time, phase diagrams of 10 systems were constructed ($As_2S_3 - SnS_2$, $Cu_3AsS_3 - Cu_4SnS_4$, $Cu_3AsS_3 - Cu_2SnS_3$, $Cu_6As_4SnS_{11} - Cu_2SnS_3$, $As_2S_3 - Cu_2SnS_3$,

$\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$).

Systematic research of vertical sections in ternary systems enables deeper understanding of the component interaction and phase behavior of the system under varying temperatures. Obtaining new data on equilibrium phases and their stability regions contributes to expanding scientific knowledge about multicomponent chalcogenide systems. Furthermore, it provides a scientific foundation for developing new materials with tailored properties.

The results of the experiment were published in the proceedings of the VIII International Scientific and Practical Conference «Physics and Chemistry of Solid State: Current Status, Achievements, and Prospects», held on October 18-19, 2024, in Lutsk.

Keywords: quasi-ternary systems; X-ray phase analysis; differential thermal analysis; isothermal sections; phase diagrams; eutectic interaction.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	8
ВСТУП	9
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	11
1.1. Прості речовини Cu, Ag, As, Sn, S, їх властивості	11
1.2. Бінарні системи та властивості сполук $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S}$, As_2S_3 , SnS_2	13
1.2.1. Фазові рівноваги в системі Cu – S	14
1.2.2. Фазові рівноваги в системі Ag – S	15
1.2.3. Фазові рівноваги в системі As – S	17
1.2.4. Фазові рівноваги в системі Sn – S	18
1.3. Квазібінарні системи та властивості проміжних сполук	19
1.3.1. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$	20
1.3.2. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$	22
1.3.3. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$	23
1.3.4. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$	25
1.4. Квазіпотрійні системи $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$	26
1.4.1. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К	26
1.4.2. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К	29
1.5. Висновки з літературного огляду	32
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	34
2.1. Вихідні речовини та методи синтезу сплавів	34
2.2. Розрахунок наважок вихідних компонентів	34
2.3. Методи фізико-хімічного аналізу	35
2.3.1. Рентгенофазовий аналіз	35
2.3.2. Диференційно-термічний аналіз	37
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	39
3.1. Ідентифікація тернарних сполук	39
3.2. Політермічні перерізи системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$	43

3.2.1. Переріз $As_2S_3 - SnS_2$	43
3.2.2. Переріз $Cu_3AsS_3 - Cu_4SnS_4$	46
3.2.3. Переріз $Cu_3AsS_3 - Cu_2SnS_3$	48
3.2.4. Переріз $Cu_6As_4SnS_{11} - Cu_2SnS_3$	50
3.2.5. Переріз $As_2S_3 - Cu_2SnS_3$	53
3.2.6. Переріз $As_2S_3 - Cu_2Sn_4S_9$	55
3.3. Політермічні перерізи системи $Ag_2S - As_2S_3 - SnS_2$	57
3.3.1. Переріз $Ag_3AsS_3 - Ag_8SnS_6$	57
3.3.2. Переріз $Ag_3AsS_3 - Ag_2SnS_3$	60
3.3.3. Переріз $AgAsS_2 - Ag_2SnS_3$	62
3.3.4. Переріз $AgAsS_2 - SnS_2$	64
ВИСНОВКИ	66
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	67
ДОДАТКИ	75

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

ПГ	– просторова група
СТ	– структурний тип
НТМ	– низькотемпературна модифікація
ВТМ	– високотемпературна модифікація
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	– параметри елементарної комірки
...	– дані відсутні (у табл.)
ат. %	– атомний відсоток
мол. %	– молярний відсоток
РФА	– рентгенофазовий аналіз
РСА	– рентгеноструктурний аналіз
ДТА	– диференційно-термічний аналіз
$T_{\text{фп}}$	– температура фазового перетворення

ВСТУП

Актуальність теми. Дослідження багатокомпонентних систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ є важливим напрямком сучасної хімії твердого тіла та матеріалознавства. Актуальність вивчення цих систем зумовлена потребою у створенні нових функціональних матеріалів, які знаходять застосування в електроніці, фотоніці, оптиці, енергетиці та інших високотехнологічних галузях.

Мідь, срібло і олово, які входять до складу цієї системи, є ключовими елементами у створенні перспективних напівпровідникових матеріалів. Їх сульфіді демонструють унікальні фізико-хімічні властивості, зокрема високі фото- та термоелектричні характеристики, низьку теплопровідність, а також хімічну стабільність. Завдяки цим властивостям, такі матеріали можуть бути використані для виробництва тонкоплівкових сонячних елементів, термоелектричних генераторів, фотодетекторів, оптичних фільтрів та інших пристроїв.

Систематичне дослідження політермічних перерізів у трикомпонентних системах дозволяє глибше зрозуміти особливості взаємодії між компонентами та фазову поведінку системи при зміні температури. Це має важливе значення для створення фазових діаграм, які є базовим інструментом у прогнозуванні властивостей нових матеріалів, оптимізації умов їх синтезу та підвищення їх експлуатаційних характеристик.

Системи $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ є недостатньо вивченими, що зумовлює необхідність проведення детального аналізу їх термодинамічних властивостей і фазових перетворень. Отримання нових даних про рівноважні фази та області їхньої стабільності сприятиме розширенню наукових знань про багатокомпонентні халькогенідні системи, а також забезпечить наукову базу для розробки нових матеріалів з заданими властивостями.

Таким чином, дослідження політермічних перерізів систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ є актуальним завданням, яке має як фундаментальне, так і прикладне значення для науки та технологій.

Мета і завдання дослідження. *Мета* роботи – експериментальне дослідження окремих політермічних перерізів квазіпотрійних систем $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, де $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}$.

Досягнення поставленої мети потребувало вирішення таких *завдань*:

- аналіз літературних джерел;
- синтез зразків;
- проведення рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів отриманих зразків;
- побудова окремих політермічних перерізів квазіпотрійних систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$.

Об’єкт дослідження. Квазіпотрійні системи $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$.

Предмет дослідження. Політермічні перерізи.

Методи дослідження. Рентгенофазовий та диференційно-термічний аналізи.

Елементи наукової новизни одержаних результатів. У результаті виконаної роботи вперше побудовано діаграми стану 10 систем: $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11} - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$, $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$, $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$, $\text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$.

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

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

У розділі здійснено літературний огляд простих речовин Cu, Ag, As, Sn, S; фазових діаграм бінарних {Cu, Ag, As, Sn} – S, квазібінарних Cu(Ag)₂S – {As₂S₃, SnS₂} та квазіпотрійних Cu(Ag)₂S – As₂S₃ – SnS₂ систем. Для сполук, що утворюються в системах, наведено дані про характер їх утворення, кристалічну структуру та властивості.

1.1. Прості речовини Cu, Ag, As, Sn, S, їх властивості

Прості речовини мідь, срібло, миш'як, олово та сірка різняться своєю будовою, фізичними характеристиками та хімічною активністю, але всі вони знаходять широке застосування в техніці, медицині та побуті. Дослідження цих речовин дозволяє глибше зрозуміти властивості матерії та використати їх для створення нових матеріалів і технологій.

Мідь (Cu) – пластичний метал із характерним червонувато-золотистим блиском, один із найкращих провідників електричного струму та тепла, легко піддається механічній обробці, зокрема куванню та витягуванню в дріт. Густина – 8,96 г/см³; температура плавлення становить 1357 К, температура кипіння – 2835 К. На повітрі мідь стійка до корозії, хоча з часом може покриватися тонкою зеленою плівкою (патиною), яка складається з оксидів, карбонатів та інших сполук. Розчиняється в кислотах-окисниках з утворенням солей. Стійка до дії лугів [1].



Срібло (Ag) – пластичний сріблясто-білий метал із металевим блиском, має найвищу електричну і теплову провідність серед усіх металів, один із найцінніших металів. Густина – 10,49 г/см³; температура плавлення становить 1234 К,



температура кипіння – 2435 К. Срібло є благородним металом, стійким до дії кисню та води, що робить його корозійно-стійким. Взаємодіє з деякими кислотами, утворюючи розчинні солі Аргентуму. На повітрі може тьмяніти через утворення аргентум (I) сульфід (Ag₂S) внаслідок контакту з сірководнем. Легко утворює сполуки з галогенами, сіркою та іншими простими речовинами [1].

Миш'як (As) належить до неметалів або металоїдів залежно від форми, існує у кількох алотропних модифікаціях, серед яких найбільш поширеною є сіра кристалічна форма. Сіра модифікація As має металевий блиск, аморфна – сіруватий або жовтий колір. Густина – 5,73 г/см³ (сірий миш'як). Миш'як сублімується при температурі близько 889 К, минаючи рідку фазу. Кристалічний миш'як дуже крихкий, легко подрібнюється. На повітрі окислюється,



утворюючи оксид As₂O₃, який має токсичні властивості. Миш'як стійкий до дії кислот-неокисників, проте розчиняється в сумішах, що містять окисники, наприклад у "царській воді". Утворює сполуки як у вищих (As⁵⁺), так і в нижчих (As³⁺) ступенях окиснення. Зокрема, **арсен(III) сульфід (As₂S₃)** має перламутровий блиск, жирний або ауріпігмент (природний мінерал класу сульфідів) матовий, м'який лимонно-жовтого кольору. Температура плавлення As₂S₃ становить 580 К [1].



Олово (Sn) має кілька алотропних модифікацій, серед яких найпоширеніші: біле олово – сріблясто-білий метал із характерним блиском та сіре (аморфне) олово – порошкоподібна речовина сірого кольору. Біле олово м'яке, пластичне, легко деформується, при згинанні олова чути характерний звук, що називається «крик олова», який виникає через тертя кристалів. Густина –



7,29 г/см³ (біле олово), 5,75 г/см³ (сіре олово). Температура плавлення становить 504 К, температура кипіння – 2875 К. Біле олово може переходити в сіре при низьких температурах (нижче 286 К), що відоме як «олов'яна чума». На повітрі покривається тонкою оксидною плівкою. Виявляє амфотерні властивості, реагуючи як з кислотами, так і з лугами [1].

Сірка (S) належить до неметалів, має кілька алотропних форм, найбільш поширеною з яких є ромбічна сірка. Це жовта кристалічна або порошкоподібна речовина, крихка за звичайних умов. Густина – 2,07 г/см³ (ромбічна сірка). Температура плавлення становить 385 К, температура кипіння – 717 К. При нагріванні горить синюватим полум'ям, утворюючи сульфур (IV) оксид (SO₂). Реагує з багатьма металами, утворюючи сульфідів. Утворює сполуки з іншими неметалами, такими як водень чи хлор [1].



1.2. Бінарні системи та властивості сполук Cu(Ag)₂S, As₂S₃, SnS₂

Сполуки Cu₂S, Ag₂S, As₂S₃, SnS₂ є вихідними компонентами квазіпотрійних систем Cu(Ag)₂S – As₂S₃ – SnS₂, в яких проводиться дослідження окремих політермічних перерізів.

Завдяки своїм напівпровідниковим властивостям Cu₂S використовується в сонячних батареях, фотодатчиках та інших електронних пристроях; для створення суперіонних провідників, які мають високу йонну провідність і можуть застосовуватися в батареях та інших пристроях накопичення енергії [2]. Ag₂S є напівпровідником, має високу йонну провідність при підвищених температурах, тому використовують у твердотільних батареях та пристроях накопичення енергії; завдяки фотопровідності – у фотодатчиках, які застосовують у камерах нічного бачення [3-5]. Сульфід арсену As₂S₃, також відомий як арсеніт або реальгар, є прозорим для інфрачервоного випромінювання, що робить його корисним у виробництві оптичних волокон,

лінз, і призм для інфрачервоних систем, наприклад, для тепловізійних камер; також використовується для створення нелінійних оптичних матеріалів та хвилеводів. Станум (IV) сульфід є напівпровідником з вузькою забороненою зоною, що робить його корисним у сонячних елементах, фотодатчиках та світлодіодах [6].

1.2.1. Фазові рівноваги в системі Cu – S

Фазова діаграма системи Cu – S [7] у повному концентраційному інтервалі наведена на рис 1.1.

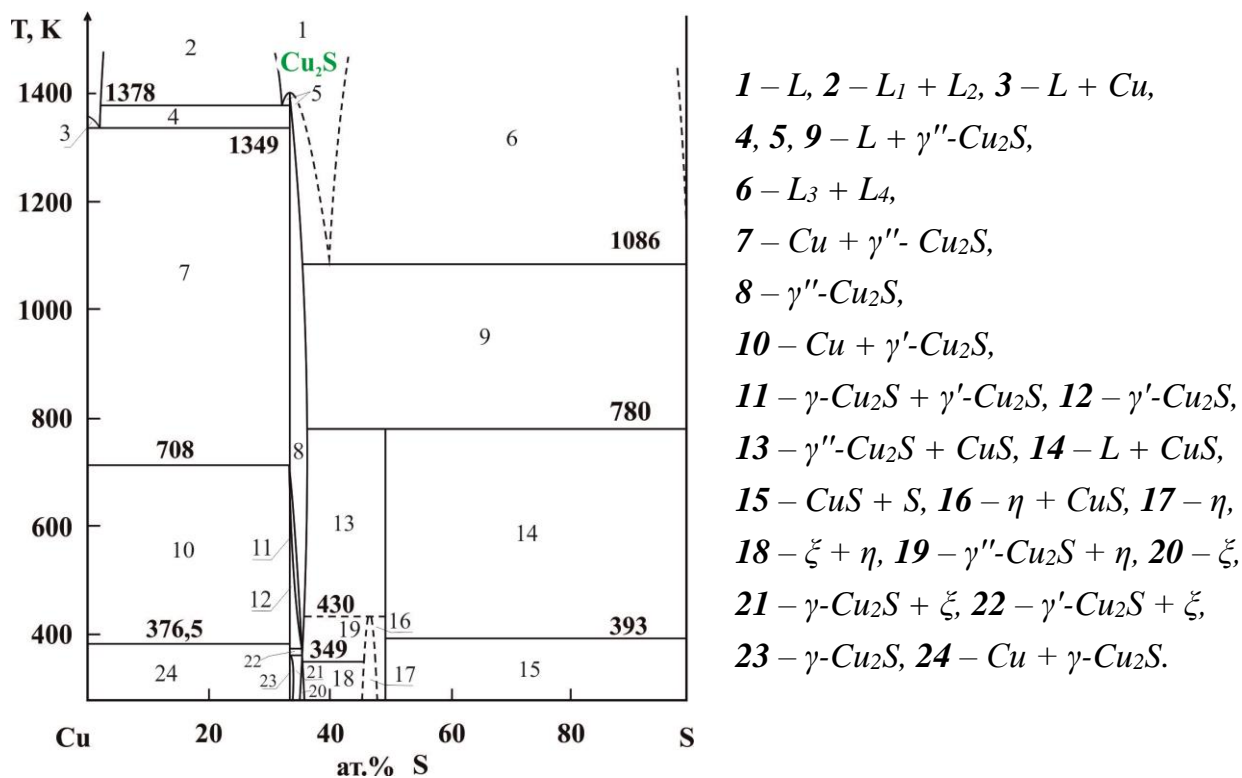


Рис. 1.1. Фазові рівноваги у системі Cu – S [7]

В системі утворюється ряд проміжних фаз, з яких найстійкішою є фаза Cu_2S (мідний колчедан або халькозин), що плавиться конгруентно при 1400 К. Купрум (I) сульфід має три поліморфні модифікації: низькотемпературна $\gamma-Cu_2S$ з орторомбічною структурою (стійка до температури 376,5 К) є найбільш розповсюдженою формою в природі; $\gamma'-Cu_2S$ з гексагональною структурою є

стабільною в інтервалі 376,5-708 К; при температурах понад 708 К халькозин переходить у провідну фазу γ'' -Cu₂S (кубічна структура, стійка в межах 708-1403 К), в якій іони міді можуть вільно переміщуватися через кристалічну решітку [8]. Параметри кристалографії для сполуки Cu₂S наведені у табл. 1.1. [9, 10].

Фаза складу CuS (ковелін), що утворюється при 780 К за перитектичним процесом γ'' -Cu₂S + S \leftrightarrow CuS є нестійкою. В системі існують дві області незмішуваності в рідкому стані. При температурі 1378 К відбувається монотектичний процес L \leftrightarrow L₁ + L₂; при 1086 К: L \leftrightarrow L₃ + L₄. При 1340 К Cu і γ'' -Cu₂S утворюють евтектику складу 1,48 ат.% S. Евтектика зі сторони сірки вироджена.

Таблиця 1.1.

Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Cu – S

Сполука		α -Cu ₂ S	β -Cu ₂ S	γ -Cu ₂ S
ПГ		$P2_1/c$	$P6_3/mmc$	$Fm-3m$
Сингонія		моноклінна	гексагональна	кубічна
Параметри ґратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	1,5246	0,349
		<i>b</i>	1,1884	...
		<i>c</i>	1,3494	0,668
	Кутові	$\beta=116,35^\circ$
Література		[9]	[10]	

1.2.2. Фазові рівноваги в системі Ag – S

В системі Ag – S (рис. 1.2) утворюється одна сполука Ag₂S, яка плавиться конгруентно при 1115 К [10, 11]. Аргентум (I) сульфід має три кристалічні модифікації: α -Ag₂S, β -Ag₂S та γ -Ag₂S.

Низькотемпературна α -Ag₂S існує при стехіометричному складі фази, стабільна при температурі до 452 К та має моноклінну структуру (ПГ $P2_1/c$). Це основна стабільна фаза при кімнатній температурі. Високотемпературна фаза β -Ag₂S з кубічною структурою (ПГ $Im-3m$) стабільна при температурі вище 452 К. Надвисокотемпературна γ -Ag₂S (існує при температурі вище 859 К) є

нестабільною і може легко розпадатися або переходити в інші сполуки за подальшого нагрівання. В рідкому стані існує дві області незмішуваності – в підсистемах Ag – Ag₂S і Ag₂S – S як наслідок монотектичних реакцій.

Кристалографічні характеристики сполуки Ag₂S наведено у таблиці 1.2 [11, 13, 14].

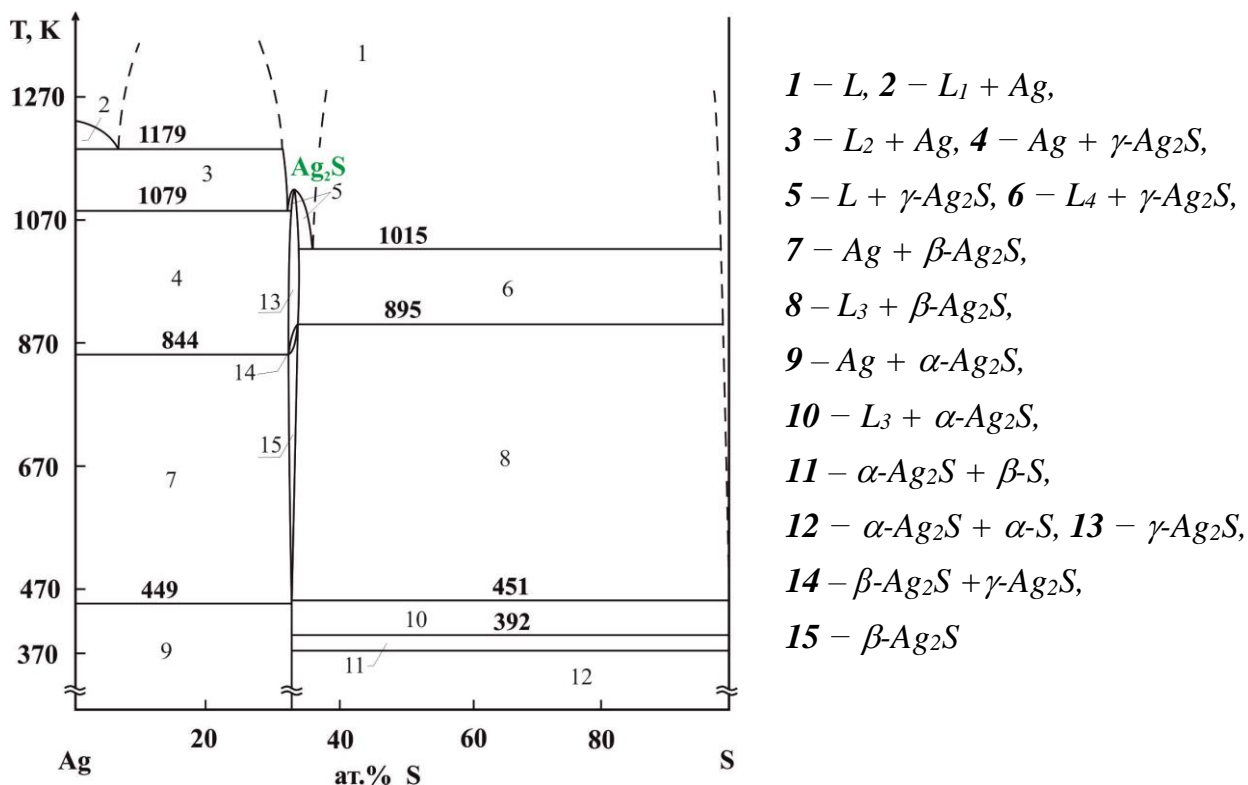


Рис.1.2. Діаграма стану системи Ag – S [12]

Таблиця 1.2.

Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Ag – S

Сполука		α -Ag ₂ S	β -Ag ₂ S	γ -Ag ₂ S
ПГ		$P2_1$	$Im-3m$	$Fm-3m$
Сингонія		моноклінна	кубічна	кубічна
Параметри ґратки	Лінійні, нм	a	0,420	0,634
		b	0,686	...
		c	0,970	...
Кутові		$\beta=125,26^\circ$
Література		[13]	[14]	[11]

1.2.3. Фазові рівноваги в системі As – S

У системі As – S [15] (рис.1.3) утворюється три сполуки As_2S_5 , As_2S_3 , As_2S_2 . Арсен (III) сульфід As_2S_3 (асеніт, ауріпігмент) плавиться конгруентно при 583 К. Арсен (IV) сульфід As_2S_5 є нестабільною сполукою і може легко розкладатися. Температура плавлення його становить приблизно 523 К. Сульфід As_4S_4 відомий як реальгар, є природним мінералом. Розкладається на сонячному світлі, поступово перетворюючись на парареальгар (As_4S_4 з іншою кристалічною структурою). Параметри кристалографії для сполуки As_2S_3 наведені у табл. 1.3. [16].

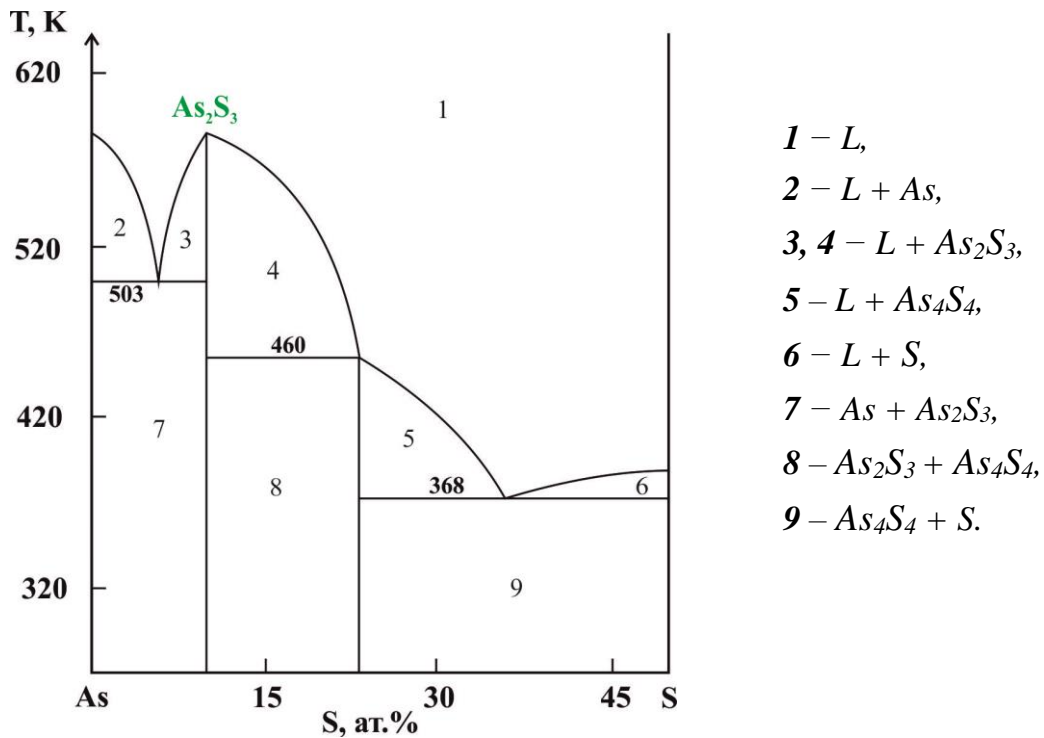


Рис.1.3. Фазові рівноваги в системі As – S [15]

Таблиця 1.3.

Кристалографічні характеристики бінарної сполуки системи As – S

Сполука		As_2S_3	
ПГ		$P2_1/n$	
Сингонія		моноклінна	
Параметри ґратки	Лінійні, нм	a	1,1475
		b	0,9577
		c	0,4256
Кутові		$\beta=90,68^\circ$	
Література		[16]	

1.2.4. Фазові рівноваги в системі Sn – S

Діаграма фазових рівноваг системи Sn – S [8] представлена на рис.1.4. Система характеризується наявністю чотирьох сполук: SnS, Sn₃S₄, Sn₂S₃ та SnS₂ і двома областями незмішуваності в рідкому стані. Сполуки SnS і SnS₂ плавляться конгруентно при температурах 1148 і 1138 К відповідно (рис. 1.4.). Дисульфід олова SnS₂ має поліморфні модифікації: α-SnS₂ з тригональною та β-SnS₂ з гексагональною структурою. β-SnS₂ є найпоширенішою формою, має шарувату структуру, подібну до структури графіту, де шари S-Sn-S чергуються і утримуються разом слабкими Ван дер Ваальсовими силами. Ця модифікація має високу анізотропність властивостей через шарувату природу. Параметри кристалографії для сполуки SnS₂ наведені у табл. 1.4 [17, 18].

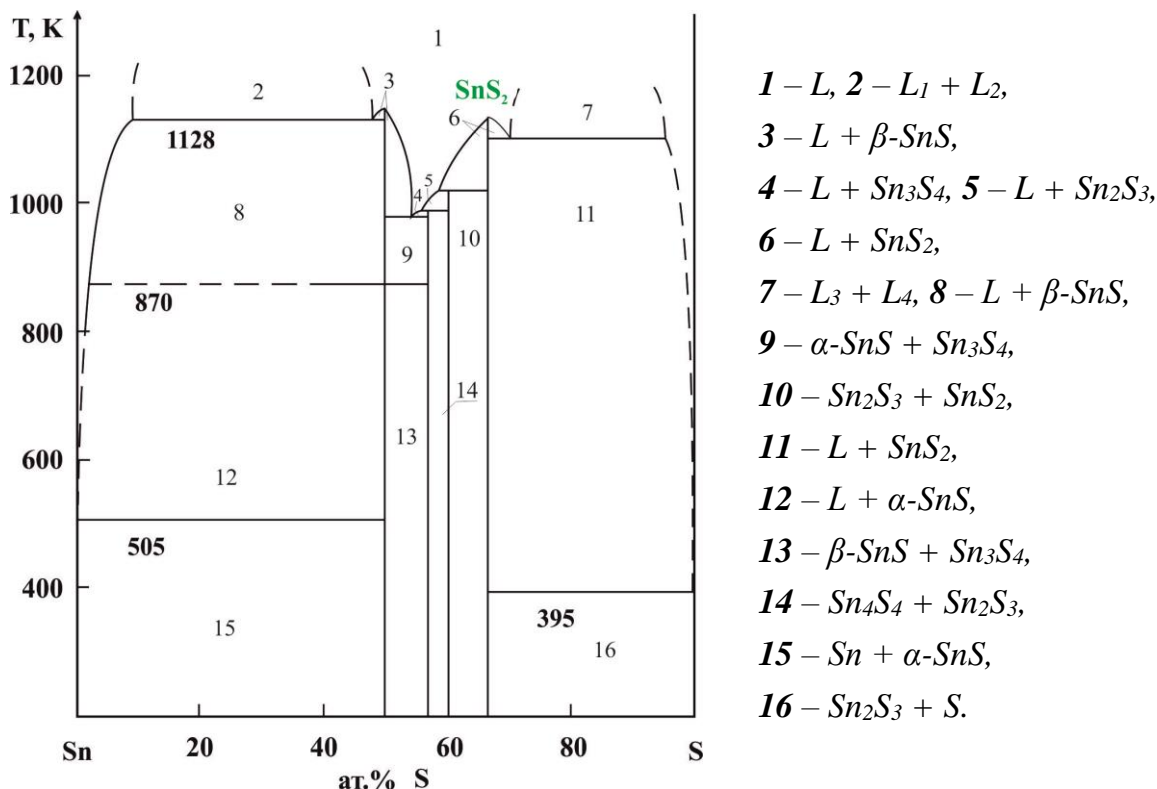


Рис.1.4. Фазові рівноваги в системі Sn – S [19]

Сполуки Sn₃S₄ та Sn₃S₂ утворюються за перитектичними реакціями L + Sn₂S₃ ↔ Sn₃S₄ за температури 983 К і L + SnS₂ ↔ Sn₂S₃ при 1018 К. Сполука SnS володіє поліморфним перетворенням при 873 К.

Таблиця 1.4.

Кристалографічні характеристики бінарних сполук системи Sn – S

Сполука		α -SnS ₂	β -SnS ₂
ПГ		<i>P-3m1</i>	<i>P6₃mc</i>
Сингонія		<i>тригональна</i>	<i>гексагональна</i>
Параметри ґратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,36163
		<i>b</i>	...
		<i>c</i>	0,5682
	Кутові
Література		[17]	[18]

1.3. Квазібінарні системи та властивості проміжних сполук

Системи Cu(Ag)₂S – As₂S₃, Cu(Ag)₂S – SnS₂ є обмежуючими сторонами квазіпотрійних систем. Тернарні сполуки, що утворюються в них і є вихідними компонентами досліджуваних перерізів, володіють цінними властивостями.

Тенантіт Cu₃AsS₃ – рідкісний сульфоарсенід міді, завдяки специфічним напівпровідниковим властивостям є перспективним матеріалом для застосування в тонкоплівковій електроніці та фотовольтаїці. Сульфоарсеніди купруму Cu₄As₂S₅ (піротіоарсенат) та Cu₆As₄S₉ (синерит) є менш поширеними сполуками, проте завдяки складній структурі сполук, що включають купрум, арсен і сірку, мають потенціал для дослідження як матеріалів для сонячних елементів, сенсорів, тонкоплівкової електроніки тощо [20].

Прустит Ag₃AsS₃ та піраргірит AgAsS₂ мають унікальні фізико-хімічні властивості, що відкриває можливості для їх використання у фотодетекторах або інших оптоелектронних пристроях, для створення сенсорів і тонкоплівкових елементів [21]. Ag₃AsS₃, як світлочутливий напівпровідник, використовують в оптиці та в галузі діелектрики [22, 23].

Станіти сульфід міді Cu₄SnS₄, Cu₂SnS₃ та Cu₂Sn₄S₉ – матеріали для виготовлення тонкоплівкових сонячних батарей, мають іонно-електронну провідність, вузьку заборонену зону (~1,0–1,5 eV), що дозволяє ефективно поглинати сонячне випромінювання. Окрім цього, досліджуються як матеріали для термоелектричних пристроїв, які перетворюють теплову енергію у корисну

електричну, оскільки, мають низьку тепло та електричну провідність. Завдяки стабільним напівпровідниковим властивостям використовуються для розробки транзисторів, діодів та інших компонентів мікроелектроніки [24-26].

Конфілідит Ag_8SnS_3 – сполука з аргіродитною структурою, який має високу термоелектричну ефективність. Досліджується як поглинач сонячного світла для інфрачервоних фотовольтаїчних систем. Матеріали Ag_8SnS_3 та Ag_2SnS_3 мають оптимальну ширину забороненої зони, що дозволяє ефективно конвертувати сонячну енергію в електричну [27, 28]. $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ є суперіонним провідником, завдяки високій іонній провідності – матеріал для використання в твердотільних батареях та інших електрохімічних пристроях. Такі властивості забезпечуються його специфічною кристалічною структурою, яка сприяє іонній мобільності, зокрема для срібла (Ag^+) [29].

1.3.1. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$

В системі $\text{Cu} - \text{As} - \text{S}$ утворюється шість сполук, майже всі існують у вигляді мінералів: енаргіт і лузоніт Cu_3AsS_4 , тенантіт Cu_3AsS_3 , піротіоарсенат $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$, синерит $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, лаутит CuAsS [30, 31]. Сульфоарсенідні сполуки характеризуються ковалентними зв'язками і мають структуру типу сфалериту та вюрциту, що характерно для матеріалів із тетрагональною або кубічною кристалічною симетрією [31]. Автори робіт [32-34] вказують на наявність в квазібінарній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ чотирьох сполук: Cu_3AsS_3 , $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, Cu_3AsS_4 та CuAsS , проте на діаграмі стану двох останніх не зазначають. Сполука, яка існує при співвідношенні компонентів 1:3 (Cu_3AsS_3) плавиться конгруентно при 943 К, при складі 2:3 ($\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$) – інконгруентно при 864 К.

Взаємодія в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ вивчалась авторами [35-37]. На основі цих досліджень, в роботі [30] представлено уточнену діаграму стану (рис. 1.5). Згідно [30] в цій системі утворюється сполука Cu_3AsS_3 з конгруентним характером плавлення при 920 К. Фази складу $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ та $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ утворюється за перитектичними реакціями при 796 К та при 807 К відповідно

[37]. Крім зазначених, в області збагаченій купрум (I) сульфідом, знайшло відображення утворення тернарної фази Cu_5AsS_4 , та вказано на її можливу ізоструктурність з сполукою Ag_5SbS_4 [38], однак це припущення досі не підтверджене. Склади та кристалографічні характеристики відомих сполук цієї системи подані в табл. 1.5 [37-39].

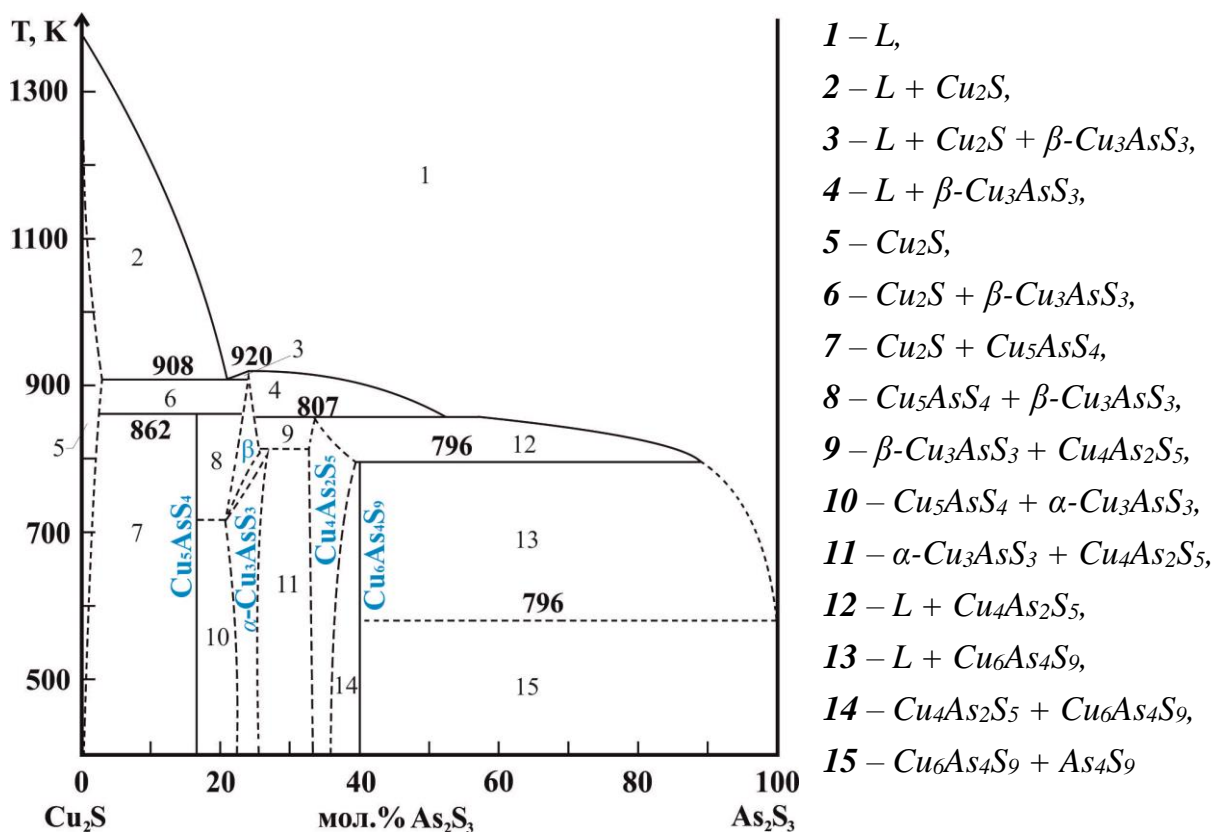


Рис. 1.5. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ [30]

Таблиця 1.5.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$

Сполука		Cu_3AsS_3	$\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$	$\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$
ПГ		$I-43m$	$P1$	Cc
Сингонія		кубічна	триклінна	моноклінна
Параметри ґратки	Лінійні, нм	a	1,0232	0,9064
		b	...	0,9830
		c	...	0,9078
	Кутові	...	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 109,5^\circ$ $\gamma = 107,8^\circ$	$\beta = 96,0^\circ$
Література		[39]	[38]	[37]

1.3.2. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$

Вперше взаємодія між сульфідами Ag_2S та As_2S_3 була досліджена авторами [40], проте лише в інтервалі 0-50 мол. % As_2S_3 . Відомо про утворення двох сполук при співвідношенні компонентів 1:3 (Ag_3AsS_3) та 1:1 (AgAsS_2). Взаємодію компонентів у системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ в повному концентраційному інтервалі (рис. 1.6) представлено в роботі [41]. Підтверджено існування двох тернарних сполук постійного складу та вказано на характер їх утворення. Ag_3AsS_3 має конгруентний характер плавлення при 753 К [42-44], еквімолярна сполука AgAsS_2 також плавиться конгруентно при 689 К.

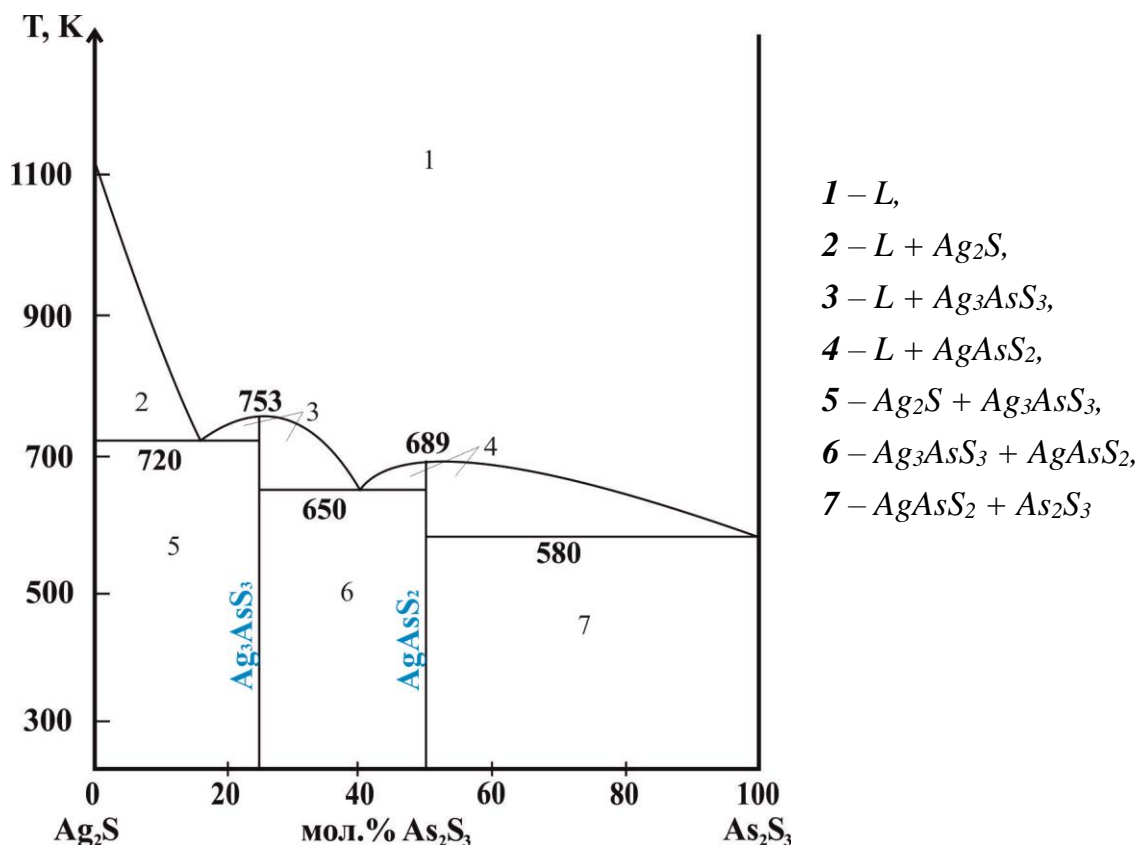


Рис. 1.6. Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ [41]

Склади та кристалографічні характеристики відомих сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ подані в табл. 1.6 [44-47].

Таблиця 1.6.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$

Сполука		Ag_3AsS_3	Ag_3AsS_3	AgAsS_2	AgAsS_2	
ПГ		$C2/c$	$R3c$	$C2/c$	$R-3$	
Сингонія		<i>моноклін.</i>	<i>тригонал.</i>	<i>моноклін.</i>	<i>тригонал.</i>	
Параметри ґратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	1,2020	1,1044	1,1723	1,3980
		<i>b</i>	0,6262	...	0,778	...
		<i>c</i>	1,7080	0,8729	1,518	0,9120
	Кутові	$\beta = 110,9^\circ$...	$\beta = 101,20^\circ$...	
Література		[45]	[46]	[44]	[47]	

1.3.3. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$

Взаємодію між бінарними сульфідами купруму (I) та стануму (IV) вивчали ряд авторів [48-54], результати досліджень суперечливі. Проте, всі вказують, що в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ утворюється сполука еквімолярного складу Cu_2SnS_3 , яка відома як мінерал мохіт, з конгруентним характером плавлення при 1127 К [51-53] чи 1173 К [50]. Автори [50], крім сполуки складу 1:1 вихідних компонентів, вказують на наявність ще двох фаз Cu_8SnS_6 і $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, які утворюються за перитектоїдними реакціями $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{SnS}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_8\text{SnS}_6$ при 1083 К та $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 + \text{SnS}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ при 938 К. В роботі [55] зазначено, що в обмеженому температурному інтервалі 658-1063 К існує фаза $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, яка розпадається за реакцією $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{Cu}_2\text{S}$. Оскільки, існують деякі суперечності між опублікованими даними, автори роботи [54] провели детальне дослідження та побудували фазову діаграму системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ (рис. 1.7).

У системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ згідно [54] утворюється три сполуки: Cu_2SnS_3 з конгруентним характером плавлення при температурі 1123 К; Cu_4SnS_4 , що утворюється за перитектоїдною реакцією $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \alpha\text{-Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ при 1083 К; $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, що утворюється за процесом $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \delta\text{-SnS}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ при 943 К. Існування сполуки $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ заперечують. Сполука Cu_2S має поліморфні перетворення, що зумовлюють процеси $\alpha \leftrightarrow \alpha' + \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ при 656 К

та $\alpha' + \text{Cu}_4\text{SnS}_4 \leftrightarrow \alpha''$ при 381 К. Склади та кристалографічні характеристики відомих сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ подані в табл. 1.7. [56-59].

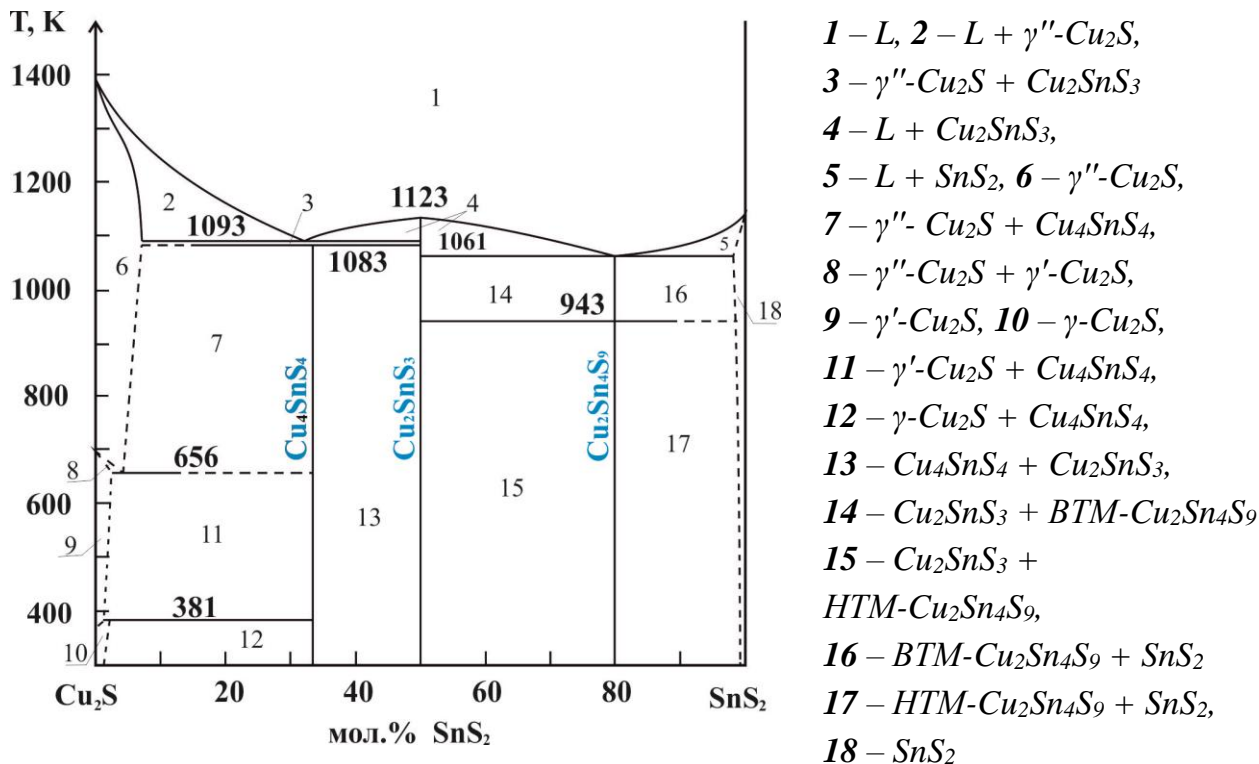


Рис. 1.7. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ [54]

Таблиця 1.7.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$

Сполука		Cu_2SnS_3			Cu_4SnS_4	$\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$	
ПГ		<i>Cc</i>	<i>I-42m</i>	<i>P1</i>	<i>Pnma</i>	<i>R-3m</i>	
Сингонія		<i>моноклін.</i>	<i>тетрагон.</i>	<i>моноклін.</i>	<i>ортором бич.</i>	<i>тригонал.</i>	
Параметри ґратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	0,6653	0,5413	0,6640	1,3558	0,7372
		<i>b</i>	1,1537	0,5413	1,1510	0,7681	...
		<i>c</i>	0,6665	1,0824	1,9930	0,6412	3,6010
Кутові		$\beta=109,39^\circ$...	$\alpha=90^\circ$ $\beta=109,45^\circ$ $\gamma=90^\circ$	
Література		[56]	[57]	[58]	[59]	[57]	

1.3.4. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$

Фізико-хімічна взаємодія в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ досліджувалась авторами [60-64]; результати відрізняються кількістю та характером утворення сполук. В цій системі при співвідношенні компонентів 3:1 утворюється сполука Ag_8SnS_6 , відома як конфільдит, із розплаву при 1112 К [61] чи 1125 К [65]. При 445 К тернарна фаза має поліморфне перетворення $\text{HTM-Ag}_8\text{SnS}_6 \leftrightarrow \text{BTM-Ag}_8\text{SnS}_6$ [61]. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ представлено на рис. 1.8, згідно останніх відомих повторних досліджень авторами [60]. Підтверджено існування фази Ag_8SnS_6 , яка утворюється конгруентно при 1121 К та володіє поліморфним перетворенням при 455 К. Окрім цього, автори вказують на існування ще двох сполук Ag_2SnS_3 з конгруентним характером плавлення при 936 К та $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, яка утворюється за перитектичним процесом $L + \text{SnS}_2 \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ при 955 К. Поліморфізм Ag_8SnS_6 відображає горизонталь при 445 К, поліморфізм аргентум (I) сульфідів – горизонталі при 871 К і 449 К.

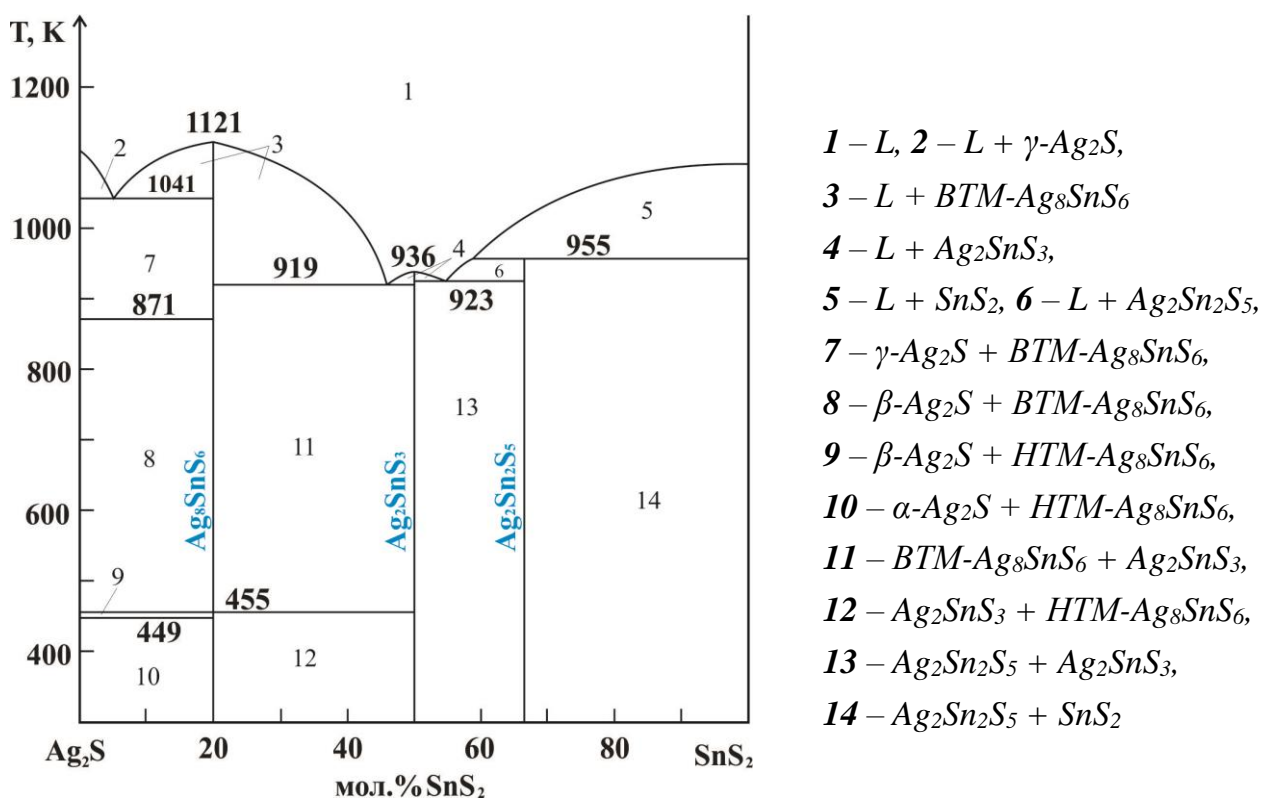


Рис. 1.8. Діаграма стану системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ [60]

У роботі [66] підтверджено існування сполуки $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, проте склад її був дещо уточнений $\text{Ag}_{3.8}\text{Sn}_3\text{S}_8$. Склади та кристалографічні характеристики усіх відомих сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ подані в табл. 1.8. [60, 61, 67-70].

Таблиця 1.8.

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

Сполука		НТМ- Ag_8SnS_6	ВТМ- Ag_8SnS_6	Ag_2SnS_3			$\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$	
ПГ		$Pna2_1$	$F-43m$	Cc	$B2/b$	$C2/c$	$P4_132$	
Сингонія		<i>орторомб.</i>	<i>кубічна</i>	<i>моноклінна</i>			<i>кубічна</i>	
Параметри ґратки	Лінійні, нм	<i>a</i>	1,5298	1,085	0,627	0,803	0,66323	1,08089
		<i>b</i>	0,7548	...	0,5796	1,0815	1,14626	...
		<i>c</i>	1,0699	...	1,3179	0,5085	1,32381	...
	Кутові	$\beta=93,$ 27°	$\beta=108,$ 27°	$\beta=98,0$ 08°	...	
Література		[67]	[61]	[60]	[68]	[69]	[70]	

1.4. Квазіпотрійні системи $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при температурі 500 К представлена ізотермічними перерізами в роботі [71]. Вказано про існування нових тетрарних сполук складу $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$ та $\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$.

1.4.1. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ за температури 500 К представлено ізотермічним перерізом (рис. 1.9). За наведених умов в квазіпотрійній системі існують десять однофазних, вісімнадцять двофазних та дев'ять трифазних полів (табл. 1.9).

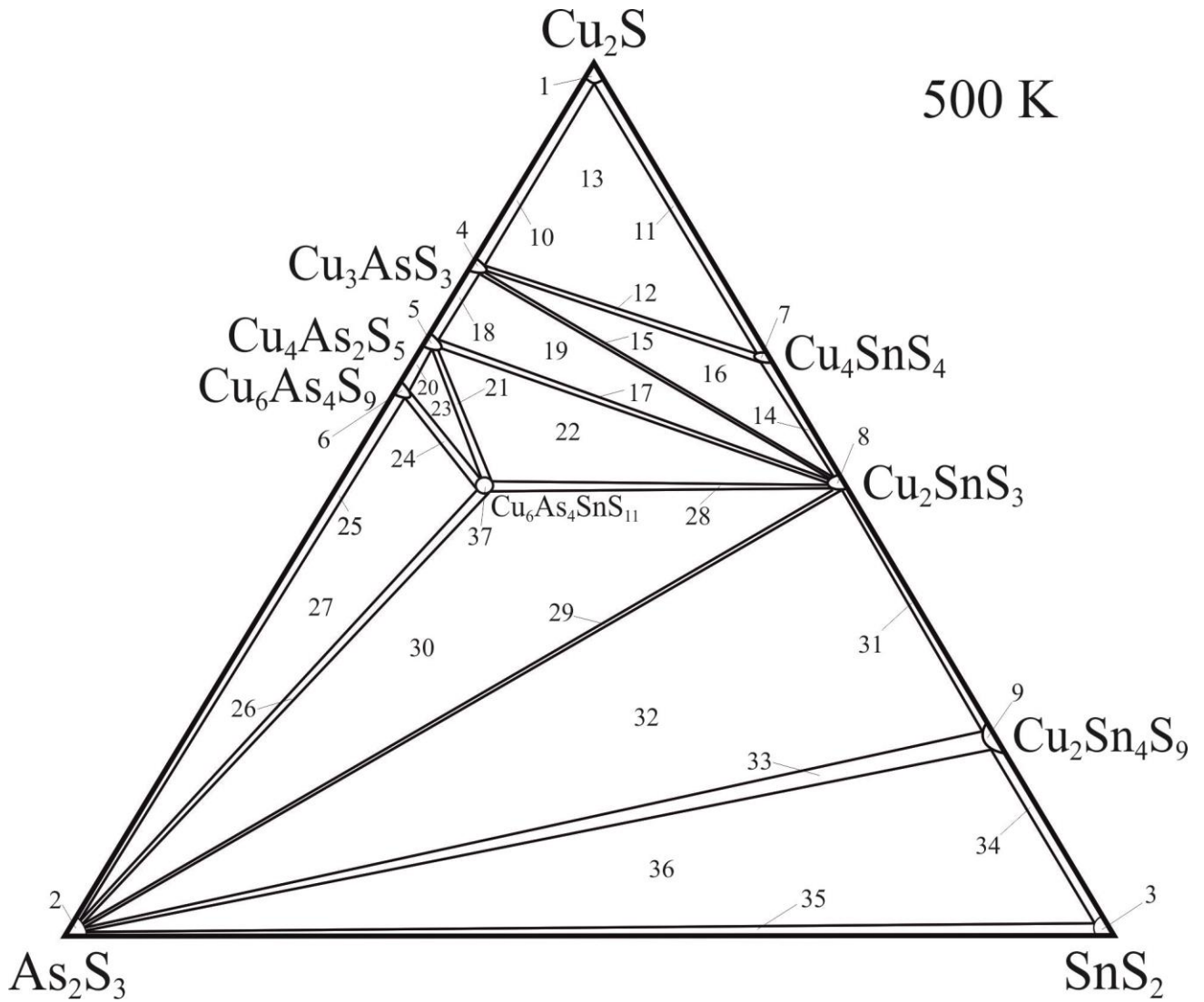


Рис. 1.9. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К [71]

Таблиця 1.9

Поля фазових рівноваг квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

№ з/п	Область	Фази, що перебувають у рівновазі
1	однофазна	Cu_2S
2	однофазна	As_2S_3
3	однофазна	SnS_2
4	однофазна	Cu_3AsS_3
5	однофазна	$\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$
6	однофазна	$\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$
7	однофазна	Cu_4SnS_4
8	однофазна	Cu_2SnS_3

<i>Продовження таблиці 1.9</i>		
9	однофазна	$\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$
10	двофазна	$\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_3\text{AsS}_3$
11	двофазна	$\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$
12	двофазна	$\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$
13	трифазна	$\text{Cu}_2\text{S} - \text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$
14	двофазна	$\text{Cu}_4\text{SnS}_4 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$
15	двофазна	$\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$
16	трифазна	$\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$
17	двофазна	$\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$
18	двофазна	$\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$
19	трифазна	$\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$
20	двофазна	$\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$
21	двофазна	$\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$
22	трифазна	$\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11} - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$
23	трифазна	$\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11} - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$
24	двофазна	$\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$
25	двофазна	$\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$
26	двофазна	$\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$
27	трифазна	$\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$
28	двофазна	$\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11} - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$
29	двофазна	$\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$
30	трифазна	$\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11} - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$
31	двофазна	$\text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$
32	трифазна	$\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$
33	двофазна	$\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$
34	двофазна	$\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{SnS}_2$
35	двофазна	$\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$
36	трифазна	$\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9 - \text{SnS}_2$
37	однофазна	$\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$

Розчинність на основі усіх бінарних та тернарних сполук є незначною згідно [71], за винятком $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ по перерізу $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$. Тетрарна сполука $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$ складу 50 мол.% $\text{Cu}_2\text{S} - 33,3$ мол.% $\text{As}_2\text{S}_3 - 16,7$ мол.% SnS_2

досліджена методом скануючої електронної мікроскопії, морфологія поверхні зразка представлена на рис. 1.10.

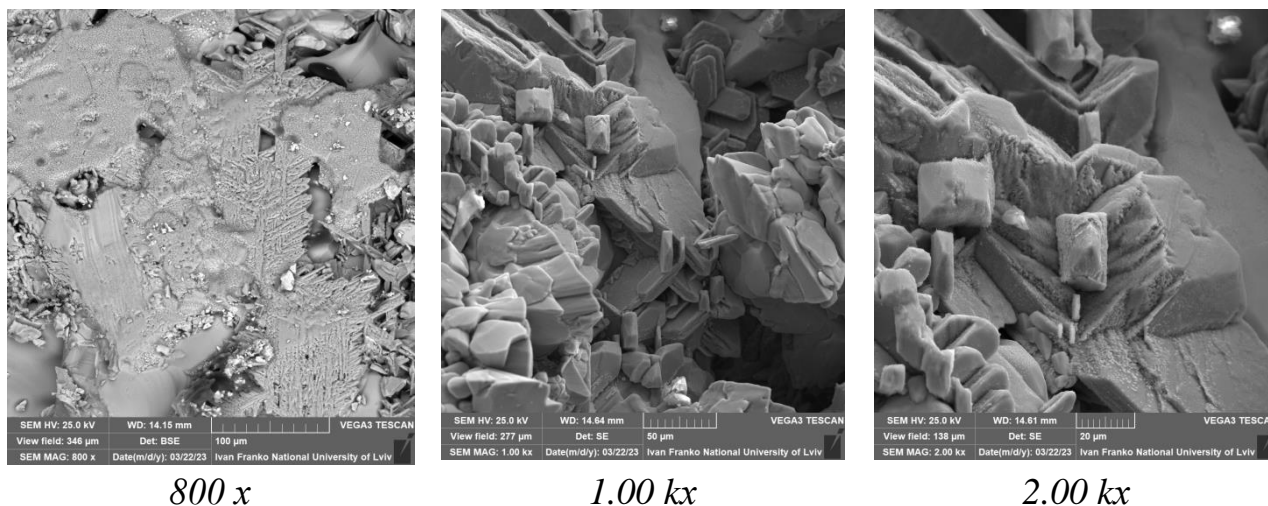


Рис. 1.10. СЕМ-зображення зразка тетрадної фази $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$ при різному збільшенні

1.4.2. Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К представлено на рис. 1.11. За температури відпалу в квазіпотрійній системі існує дев'ять однофазних, шістнадцять двофазних та вісім трифазних полів (табл. 1.10).

Тетрадна сполука складу $\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$ утворюється на перетині двох перерізів $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ та $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$.

Методом скануючої електронної мікроскопії досліджена морфологія поверхні цього зразка (рис. 1.12). Розчинність на основі вихідних бінарних та тернарних сполук є незначною згідно [71].

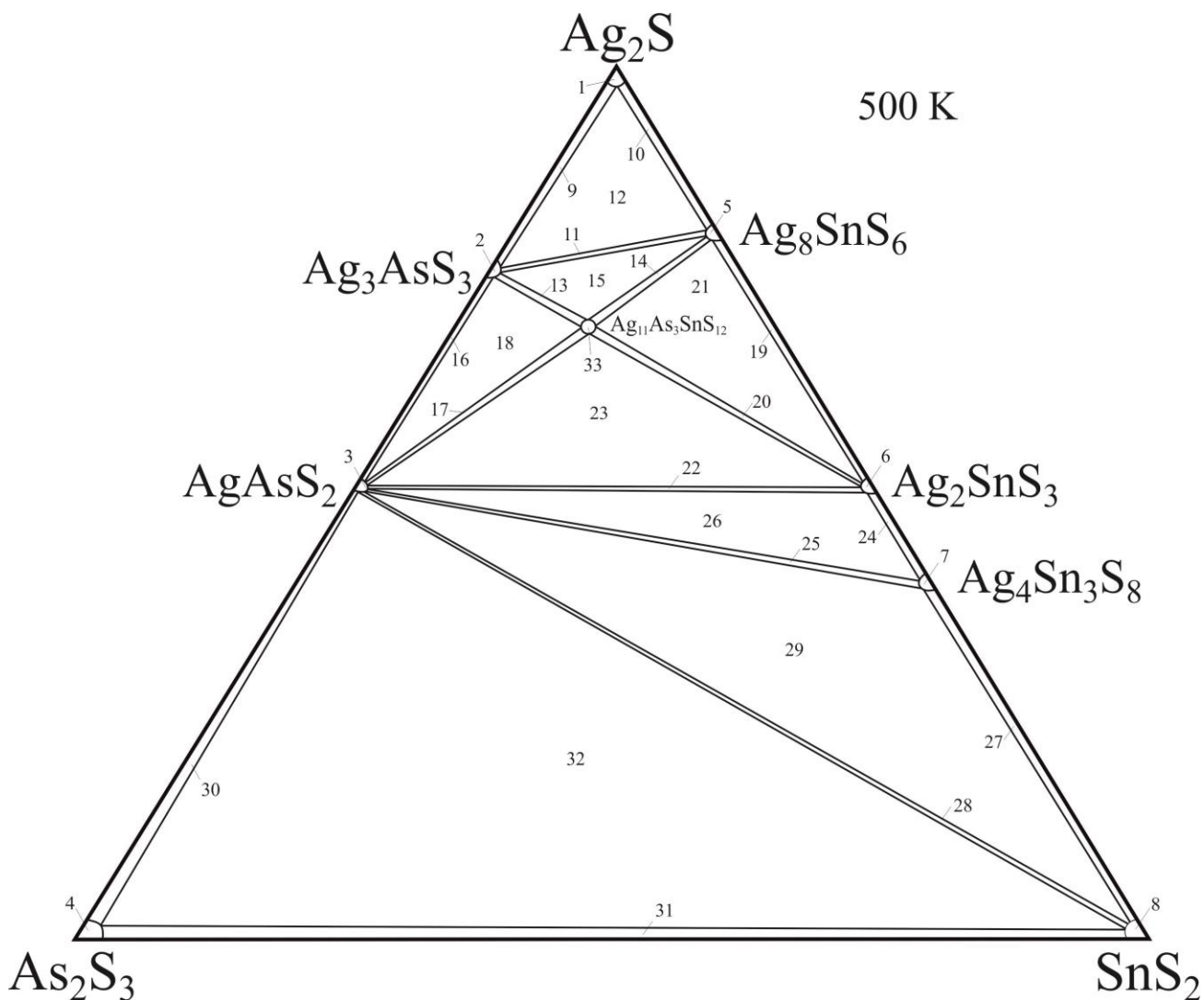


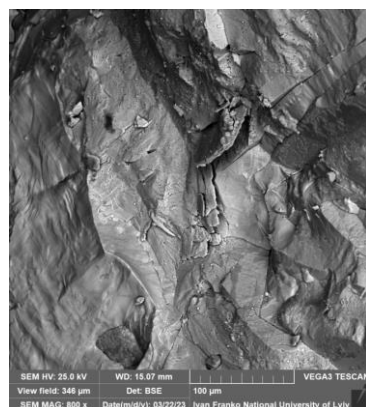
Рис. 1.11. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К [71]

Таблиця 1.10

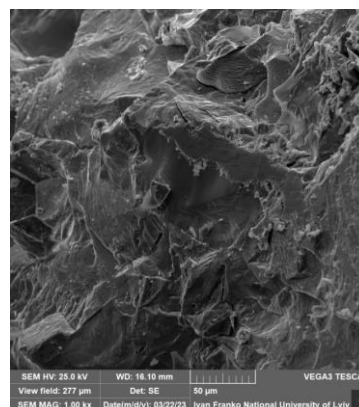
Поля фазових рівноваг квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при 500 К

№ з/п	Область	Фази, що перебувають у рівновазі
1	однофазна	Ag_2S
2	однофазна	Ag_3AsS_3
3	однофазна	AgAsS_2
4	однофазна	As_2S_3
5	однофазна	Ag_8SnS_6
6	однофазна	Ag_2SnS_3
7	однофазна	$\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$
8	однофазна	SnS_2
9	двофазна	$\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{AsS}_3$
10	двофазна	$\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

<i>Продовження таблиці 1.10</i>		
11	двофазна	$\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$
12	трифазна	$\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$
13	двофазна	$\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$
14	двофазна	$\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$
15	трифазна	$\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$
16	двофазна	$\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_3\text{AsS}_3$
17	двофазна	$\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$
18	трифазна	$\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$
19	двофазна	$\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$
20	двофазна	$\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$
21	трифазна	$\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$
22	двофазна	$\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$
23	трифазна	$\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12} - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$
24	двофазна	$\text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$
25	двофазна	$\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$
26	трифазна	$\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$
27	двофазна	$\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \text{SnS}_2$
28	двофазна	$\text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$
29	трифазна	$\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8 - \text{SnS}_2$
30	двофазна	$\text{AgAsS}_2 - \text{As}_2\text{S}_3$
31	двофазна	$\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$
32	трифазна	$\text{As}_2\text{S}_3 - \text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$
33	однофазна	$\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$



800 x



1.00 kx

Рис. 1.12. СЕМ-зображення зразка тетравної фази $\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$ при різному збільшенні

1.5. Висновки з літературного огляду

У системах {Cu, Ag, As, Sn} – S утворюються бінарні сполуки Cu_2S , Ag_2S , As_2S_3 , SnS_2 , які мають конгруентний характер плавлення при температурах 1400 К, 1115 К, 583 К і 1138 К відповідно. Екологічність, доступність і широкий спектр фізико-хімічних властивостей станітів, арсенітів купруму (I) та аргентуму (I) роблять їх привабливими для подальших досліджень і розробки новітніх технологій.

Квазібінарні системи { Cu_2S , Ag_2S } – As_2S_3 , { Cu_2S , Ag_2S } – SnS_2 та As_2S_3 – SnS_2 є обмежувачами в квазіпотрійних системах { Cu_2S , Ag_2S } – As_2S_3 – SnS_2 .

В системі Cu_2S – As_2S_3 утворюється три сполуки, з яких Cu_3AsS_3 (кубічна сингонія, ПГ $I-43m$) конгруентно при 920 К, дві інші фази $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (триклінна сингонія, ПГ $P1$) та $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$ (моноклінна сингонія, ПГ Cc) за перитектичними реакціями при 796 К та при 807 К відповідно. Аналогічна система зі сріблом Ag_2S – As_2S_3 характеризується утворенням двох сполук Ag_3AsS_3 (тригональна сингонія, ПГ $R3c$) та AgAsS_2 (моноклінна сингонія, ПГ $C2/c$) з конгруентним характером плавлення при 753 К та 689 К відповідно.

У системі Cu_2S – SnS_2 існує три сполуки: Cu_2SnS_3 (тетрагональна сингонія, ПГ $I-42m$) з конгруентним характером плавлення при температурі 1123 К; Cu_4SnS_4 (орторомбічна сингонія, ПГ $Pnma$) утворюється за перитектоїдною реакцією $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \alpha\text{-Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Cu}_4\text{SnS}_4$ при 1083 К; $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ (тригональна сингонія, ПГ $R-3m$) утворюється за процесом $\text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \delta\text{-SnS}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ при 943 К. У срібловмісній системі з оловом Ag_2S – SnS_2 також утворюється три сполуки, дві з яких Ag_8SnS_6 (НТМ з орторомбічною сингонією, ПГ $Pna2_1$; ВТМ з кубічною сингонією, ПГ $F-43m$) та Ag_2SnS_3 (моноклінна сингонія, ПГ Cc) конгруентно при 1121 К та при 936 К відповідно; фаза $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ (кубічна сингонія, ПГ $P4_132$) – за перитектичним процесом $L + \text{SnS}_2 \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ при 955 К.

Відомості по дослідженню взаємодії компонентів в системі As_2S_3 – SnS_2 в доступних літературних джерелах відсутні. Можна зробити висновок, що

діаграма стану системи не досліджена. Також відсутні відомості про потрійні сполуки у монографіях [10, 11], де зібрана інформація по кристалохімії потрійних халькогенідів та їх властивостях.

Фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ при температурі 500 К представлена ізотермічними перерізами. Відомо про існування нових тетрарних сполук складу $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$ та $\text{Ag}_{11}\text{As}_3\text{SnS}_{12}$. За наведених умов в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ існують десять однофазних, вісімнадцять двофазних та дев'ять трифазних полів. За температури 500 К в квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ існує дев'ять однофазних, шістнадцять двофазних та вісім трифазних полів.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Вихідні речовини та методи синтезу сплавів

Для синтезу сплавів використовували високочисті прості речовини мідь, срібло, олово, сірку (не менше 99,99 мас. %) та попередньо синтезований арсен (III) сульфід ($\text{As} - 99,998$ мас. %). Зважування розрахованих кількостей вихідних речовин проводили на терезах ВЛА-200 з точністю до $\pm 0,00005$ г. Загальна маса шихти становила 1,0 г. Для синтезу використовували контейнери, які були виготовлені з кварцових трубок діаметром ~ 8 мм і товщиною стінки $\sim 1,5$ мм. Кварцові ампули попередньо обробляли водно-содовим розчином, промивали дистильованою водою, потім занурювали у концентровану нітратну кислоту на ~ 50 хв, знову здійснювали 15-кратне промивання дистильованою водою і висушували контейнери у сушильній шафі. Шихту поміщали у кварцові ампули за допомогою калькової лійки для запобігання запилення верхньої частини контейнера. Контейнери вакуумували до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па та запаювали.

Режим синтезу вибирали, враховуючи температури плавлення вихідних речовин, що входять у шихту та їх властивості. Синтез полікристалічних сплавів здійснювався у печах шахтного типу СШОЛ. Сульфуровмісні зразки спочатку нагрівали до температури 670 К зі швидкістю 20 К/год, за якої витримували впродовж доби, а потім до максимальної 1170 К. Після 6 годин витримки, температуру поступово понижували (~ 10 К/год) до 500 К. При цій температурі проводили відпал зразків протягом 500 годин, після чого ампули охолоджували у режимі виключеної печі.

2.2. Розрахунок наважок вихідних компонентів

Розрахунок мас вихідних простих речовин та попередньо синтезованого арсен (III) сульфїду наведено на прикладі сплаву складу 20 мол.% Cu_3AsS_3 –

80 мол.% Cu_2SnS_3 . Для розрахунку спростимо формулу до вигляду $\text{Cu}_{22}\text{As}_2\text{Sn}_8\text{S}_{30}$.

Маса наважки = 1,0 г.

$$\Sigma (\text{Cu}) = 22 \times \text{Ar} (\text{Cu}) = 22 \times 63,546 = 1398,012$$

$$\Sigma (\text{As}_2\text{S}_3) = 1 \times \text{Mr} (\text{As}_2\text{S}_3) = 1 \times 246,04 = 246,04$$

$$\Sigma (\text{Sn}) = 8 \times \text{Ar} (\text{Sn}) = 20 \times 118,71 = 2374,2$$

$$\Sigma (\text{S}) = 27 \times \text{Ar} (\text{S}) = 27 \times 32,066 = 865,782$$

$$\Sigma = \Sigma (\text{Cu}) + \Sigma (\text{As}_2\text{S}_3) + \Sigma (\text{Sn}) + \Sigma (\text{S}) = 1398,012 + 246,04 + 2374,2 + 865,782 = 4884,034$$

$$m = \Sigma (\text{комп.}) \times m_{\text{наважки}} / \Sigma$$

$$m (\text{Cu}) = 1398,012 \times 1,0 / 4884,034 = 0,28624 \text{ г}$$

$$m (\text{As}_2\text{S}_3) = 246,04 \times 1,0 / 4884,034 = 0,05038 \text{ г}$$

$$m (\text{Sn}) = 2374,2 \times 1,0 / 4884,034 = 0,48611 \text{ г}$$

$$m (\text{S}) = 865,782 \times 1,0 / 4884,034 = 0,17726 \text{ г}$$

Розрахунок наважок інших зразків обох квазіпотрійних систем проводився аналогічно (Додаток В, Г).

2.3. Методи фізико-хімічного аналізу

2.3.1. Рентгенофазовий аналіз

Основна задача рентгенофазового аналізу (РФА) полягає у визначенні фазового складу кристалічних речовин. Метод базується на аналізі дифракційних зображень, які виникають при взаємодії рентгенівського випромінювання з матеріалом. За допомогою РФА можна: ідентифікувати фази (визначити, які кристалічні фази присутні у зразку, наприклад, різні мінерали, сполуки чи модифікації), контролювати структуру та якість матеріалів (оцінювати рівень кристалічності, наявність домішок чи дефектів), досліджувати кристалічну структуру (визначати параметри елементарної комірки, симетрію та інші характеристики).

Рентгенофазовий аналіз базується на явищі дифракції рентгенівського випромінювання, яке виникає, коли рентгенівські промені проходять через кристалічний зразок. Кристалічна структура матеріалу діє як тривимірний решітка, яка викликає інтерференцію рентгенівських променів, утворюючи характерний дифракційний візерунок. Відстані між атомними площинами в кристалі співрозмірні з довжинами хвиль рентгенівських променів. Кристал є дифракційною решіткою для рентгенівського випромінювання. Диференційна картина дифракції описується законом Брегга [72]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta,$$

де: n – порядок дифракції, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, d – міжплощинна відстань у кристалі, θ – кут дифракції.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводили на дифрактометрі ДРОН 4-13 [73], який призначений для проведення широкого кола рентгеноструктурних досліджень різних кристалічних матеріалів.

Основні етапи РФА:

1. Підготовка зразка: старанно розтертирали речовину, потім, додавши в неї мінімальну кількість вазеліну, розподіляли отриманий порошок в круглу кювету таким чином, щоб поверхня зразка була рівною і співпадала з верхнім краєм кювети.

2. Рентгенівське опромінення: зразок освітлювався рентгенівським $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням.

3. Реєстрація дифракційної картини: спеціальні детектори фіксують інтенсивність дифрагованих променів (діапазон кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, крок – $0,05^\circ$, час експозиції в кожній точці – 5 с).



4. Аналіз дифракційних даних: кожену отриману порошкограму (графік залежності інтенсивності від кута) порівнювали із відомою теоретичною.

5. Інтерпретація результатів: визначали фази, їхній вміст, кристалічні параметри та інші характеристики.

Розшифрування і уточнення кристалічної структури твердих розчинів методом порошку проводили за масивами експериментальних інтенсивностей інтерференційних відбиттів, використовуючи пакет програм WinCSD [74].

2.3.2. Диференційно-термічний аналіз

Диференційно-термічний аналіз (ДТА) – це експериментальний метод дослідження фізико-хімічних властивостей речовин, який дозволяє вивчати процеси, що супроводжуються тепловими ефектами (плавлення, кристалізація тощо), на основі цього побудувати графік в координатах температура-склад.

Метод базується на вимірюванні різниці температур між досліджуваним зразком і еталоном під час їхнього одночасного нагрівання або охолодження за однакових умов. Якщо в зразку відбувається екзотермічна або ендотермічна реакція, температура зразка буде відрізнятися від температури еталону. Ця різниця температур фіксується і відображається у вигляді диференційної термограми, на якій видно піки, які відповідають тепловим ефектам: ендотермічні (плавлення) та екзотермічні (кристалізація) процеси.

ДТА вихідних сполук та синтезованих зразків проводили, використовуючи дериватограф системи Паулік-Паулік Ердеї з використанням комбінованої Pt/Pt-Rh термопари та установку, яка складалася з печі із регульованим нагрівом «Термодент-03» фірми НТФ Прогрет, блоку підсилення сигналу термопари (Pt/Pt-Rh термопара).



Розтерті в порошок зразки масою 1 г завантажували у контейнери, які вакуумували до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па і запаювали. Як еталон використовували алюміній оксид; в ролі реперних речовин – In, Sn, Bi, Cd, Zn, Te, Sb, Ag, Cu (чистотою не менше 99,99 ат. %) та NaCl. Рівномірне нагрівання печі здійснювалося програмним управлінням зі швидкістю 10 К/хв, охолодження – в інерційному режимі. Максимальна температура нагріву становила не більше 1500 К.

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Ідентифікація тернарних сполук

В системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ підтверджено існування трьох сполук (рис. 3.1): Cu_3AsS_3 , $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ та $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$. Згідно з літературними даними Cu_3AsS_3 кристалізується в кубічній (ПГ $I-43m$) [39] сингонії; $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ – в триклінній (ПГ $P1$) [38]. Фаза складу $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$, згідно [37], має моноклінну сингонію та є близькоспорідненою з $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (40 мол. % As_2S_3); обидві фази мають структуру сфалериту. Згідно з наведених моделей було проведено розрахунок експериментальних дифрактограм сполук та уточнено параметри елементарних комірок (табл. 3.2.). За наведених умов синтезу існування Cu_5AsS_4 та CuAsS_2 , що наведені в літературних джерелах [75], не підтверджено. За наведених умов синтезу існування Cu_5AsS_4 та CuAsS_2 , що наведені в літературних джерелах [75], не підтверджено.

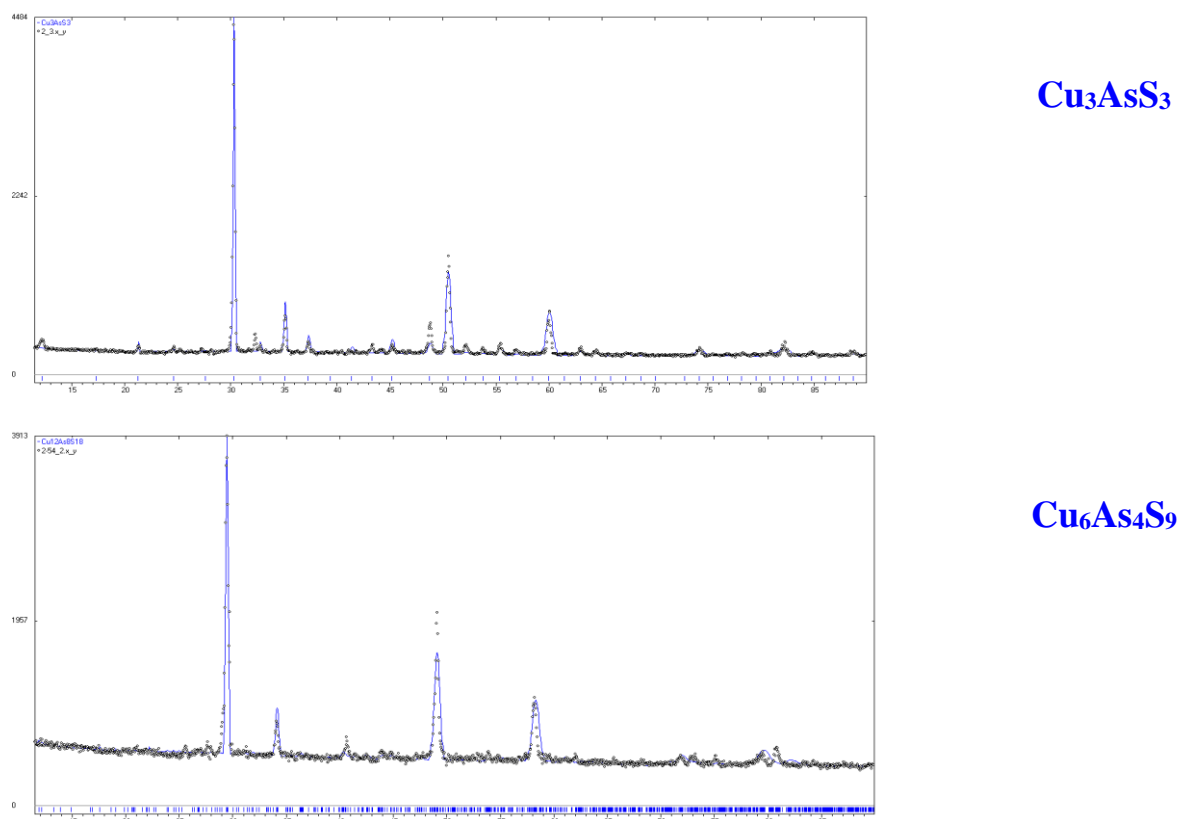


Рис. 3.1. Експериментальна (.....) та теоретична (—) дифрактограми сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$

Таблиця 3.1.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ при 500 К

Сполука	Сингонія	ПГ	Параметри ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Cu_3AsS_3	кубічна	<i>I-43m</i>	1,022(6)
$\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$	триклінна	<i>P1</i>	0,9080(1)	0,9838(4)	0,9079(1)

За температури 500 К в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ підтверджено існування двох сполук (рис. 3.2): Ag_3AsS_3 та AgAsS_2 . Згідно з літературними даними Ag_3AsS_3 кристалізується в моноклінній (ПГ *C2/c*) [45] або тригональній (ПГ *R3c*) [46] сингоніях; AgAsS_2 – в моноклінній (ПГ *C2/c*) [44]. Згідно з наведених моделей було проведено розрахунок експериментальних дифрактограм сполук та уточнено параметри елементарних комірок (табл. 3.2.).

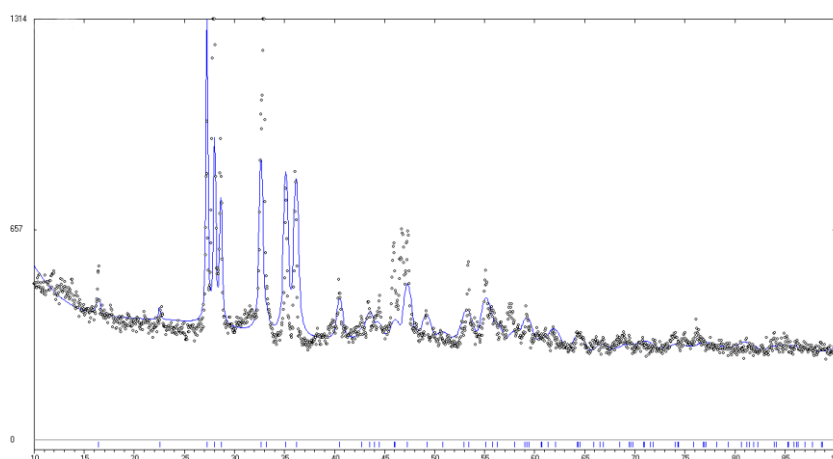
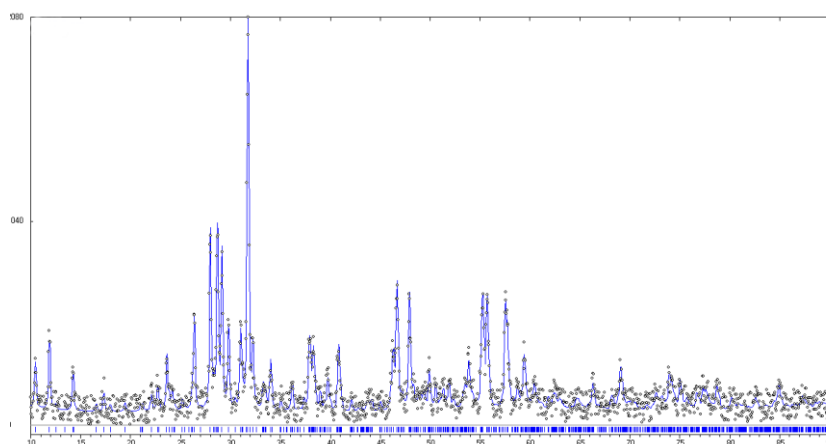
 Ag_3AsS_3  AgAsS_2

Рис. 3.2. Експериментальна (.....) та теоретична (—) дифрактограми сполук системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$

Таблиця 3.2.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ при 500 К

Сполука	Сингонія	ПГ	Параметри ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Ag_3AsS_3	тригональна	<i>R3c</i>	1,0998	...	0,8632
AgAsS_2	моноклінна	<i>C2/c</i>	1,7231(7)	0,7782(2)	1,5192(3)
			101,19°		

За температури 500 К в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ підтверджено існування трьох сполук (рис. 3.3): Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$.

Згідно з літературними даними Cu_4SnS_4 кристалізується в орторомбічній сингонії (ПГ *Pnma*) [59]; Cu_2SnS_3 – в моноклінній (ПГ *Cc*) [56] або тетрагональній (ПГ *I-42m*) [57] сингоніях; $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ – в тригональній сингонії (ПГ *R-3m*) [57]. Згідно з наведених моделей було проведено розрахунок експериментальних дифрактограм сполук та уточнено параметри елементарних комірок (табл. 3.3.).

Таблиця 3.3.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ при 500 К

Сполука	Сингонія	ПГ	Параметри ґратки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Cu_4SnS_4	орторомбічна	<i>Pnma</i>	1,35742	0,76993	0,64199
Cu_2SnS_3	тетрагональна	<i>I-42m</i>	0,5438(8)	...	1,0886(3)
$\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$	тригональна	<i>R-3m</i>	0,7152(3)	...	3,5281(6)

Сполуки складу Cu_8SnS_6 , $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$, що наведені в літературних джерелах [50, 55], не ідентифіковані як індивідуальні за температури 500 К. Фаза « Cu_8SnS_6 » має набір відбить аналогічний Cu_4SnS_4 , а « $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ » – двофазний за наведених умов. Фази складів $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ мають ідентичні дифрактограми та, імовірно, є одним твердим розчином тригональної структури (ПГ *R-3m*).

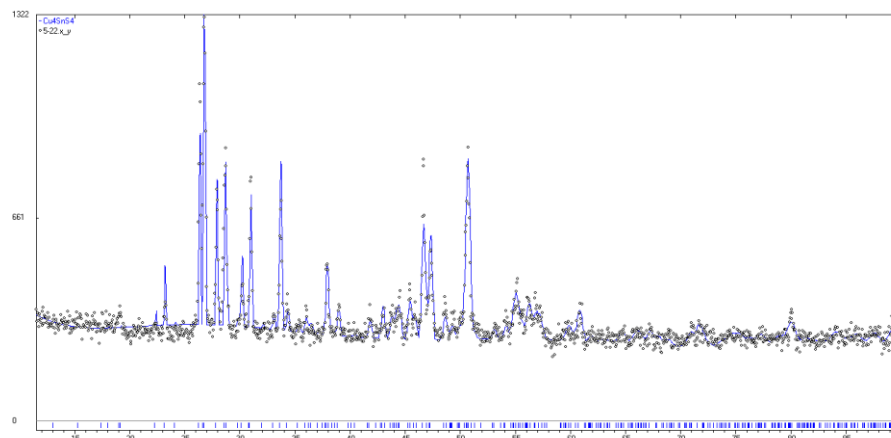
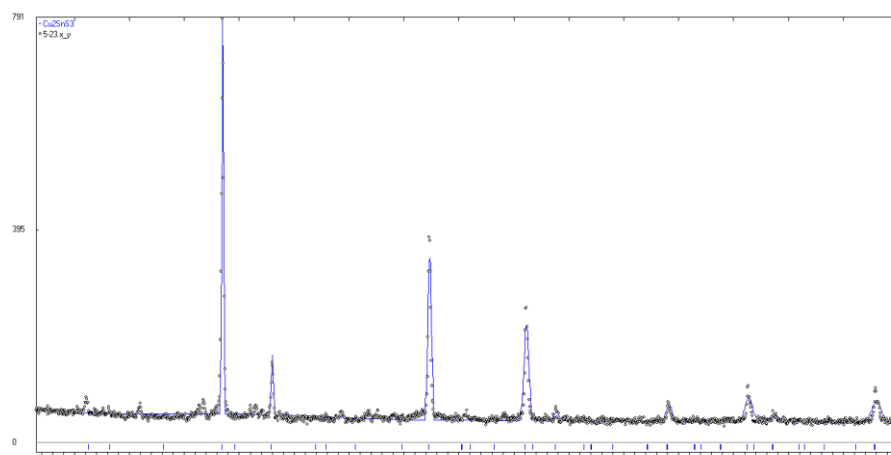
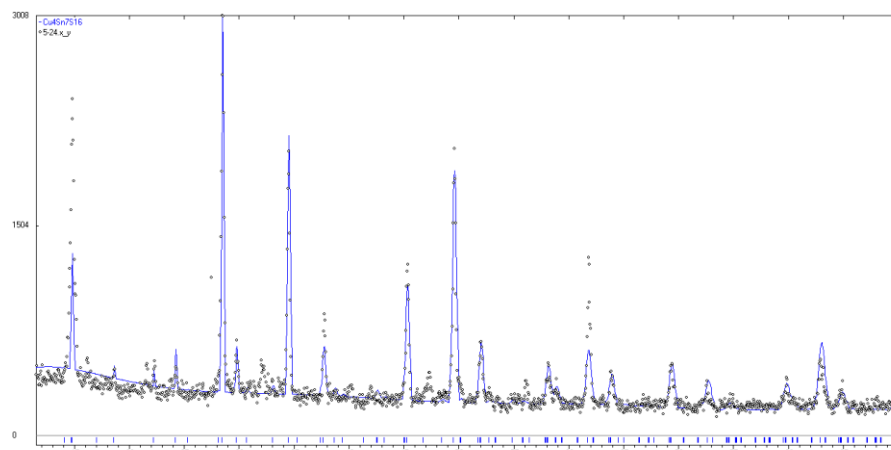
**Cu₄SnS₄****Cu₂SnS₃****Cu₂Sn₄S₉**

Рис. 3.3. Експериментальна (·····) та теоретична (—) дифрактограми сполук системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$

3.2. Політермічні перерізи системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Для дослідження політермічних перерізів квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ було додатково синтезовано ~25 зразків, їх хімічний та фазовий склад наведений на рис. 3.4.

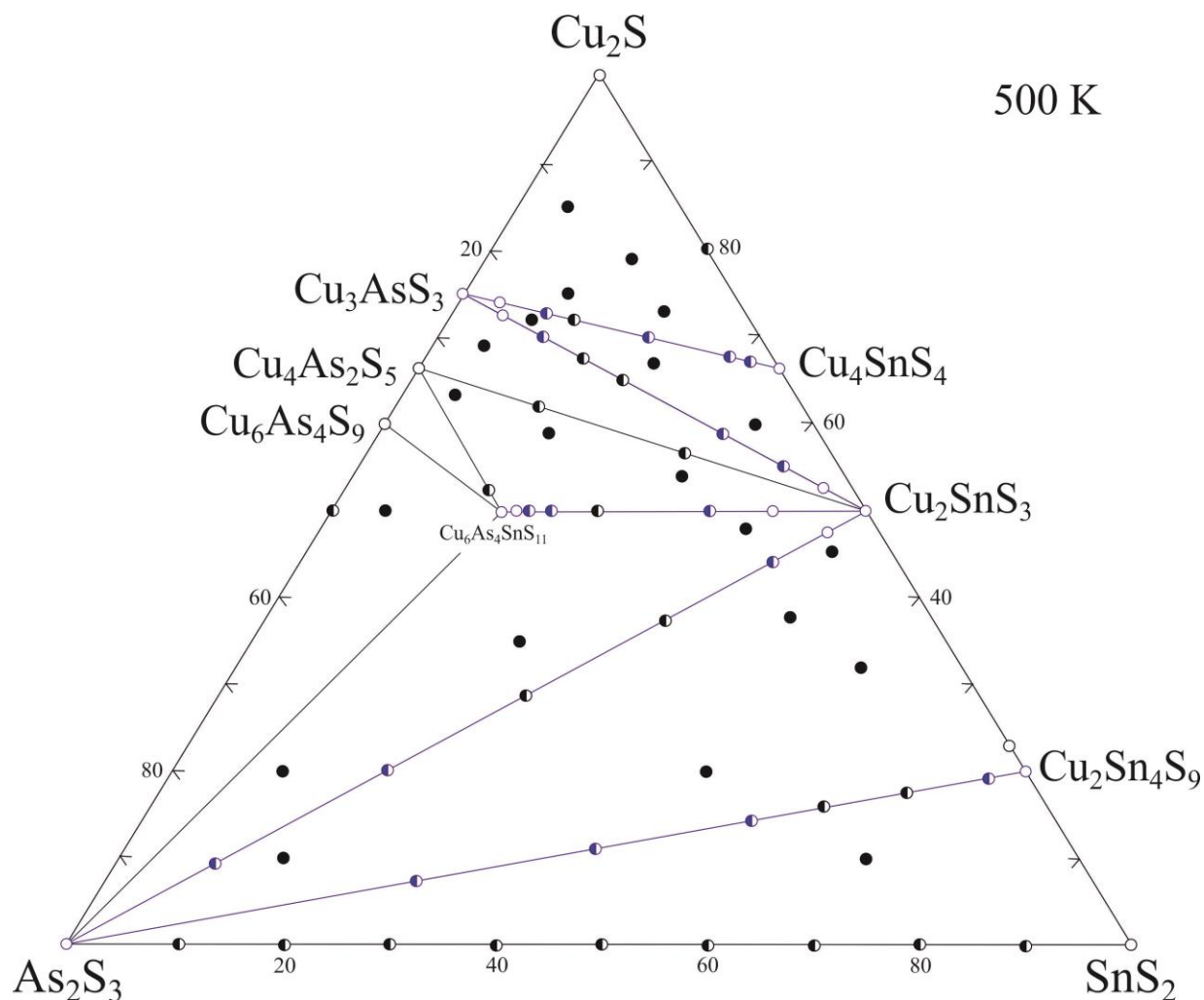


Рис. 3.4. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

○ – однофазні; ◐ – двофазні; ● – трифазні зразки

(чорним кольором позначені зразки, що досліджені в роботі [71];
фіолетовим – додатково синтезовані зразки)

3.2.1. Переріз $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Переріз $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ це одна із обмежуючих сторін квазіпотрійних систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$. Зразки системи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ досліджувались методами РФА та ДТА. Результати РФА синтезованих зразків показали, що у всіх

зразках, крім вихідних сполук, наявні системи рефлексів двох фаз, що відповідають As_2S_3 та SnS_2 (рис. 3.5).

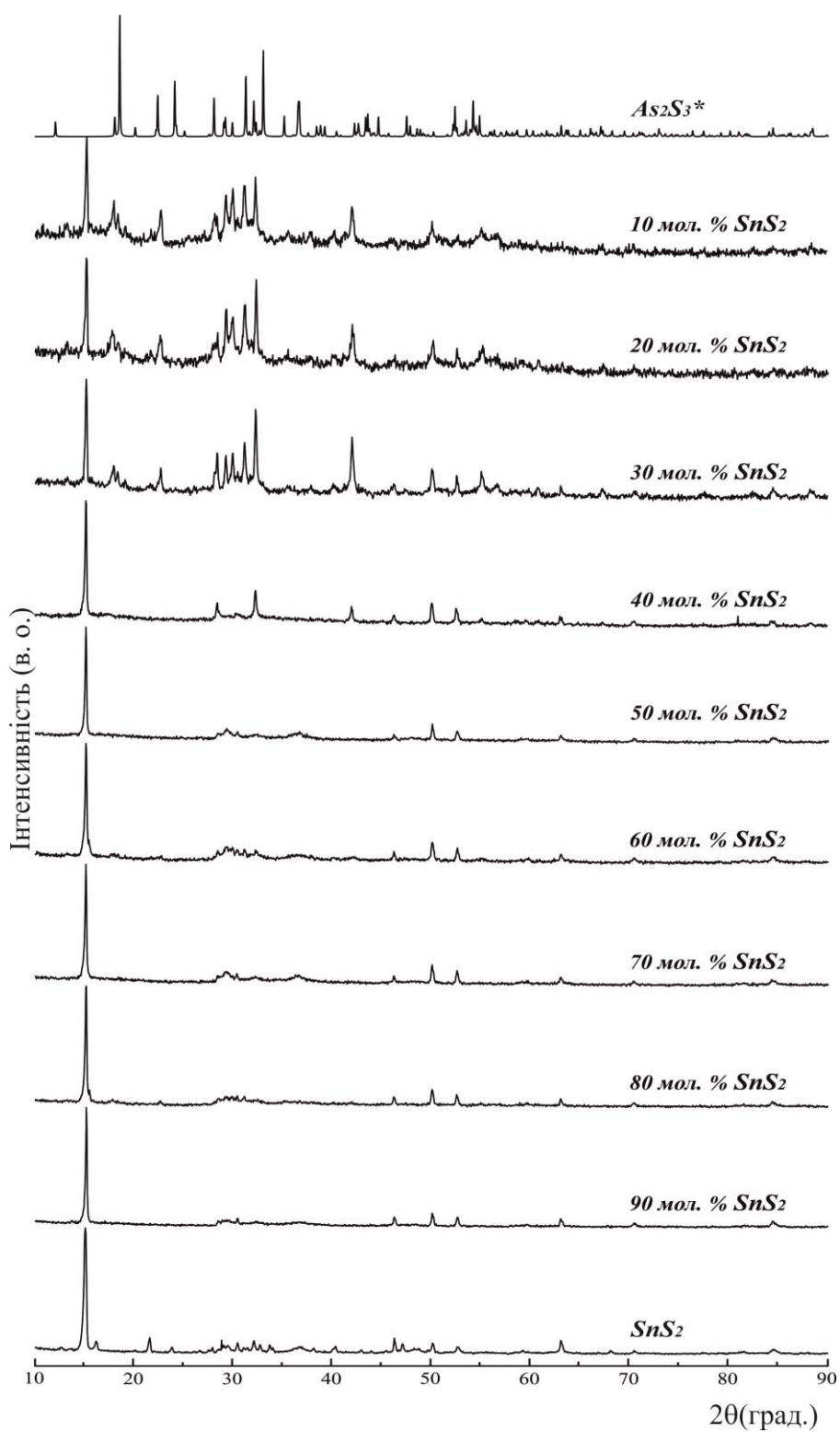


Рис. 3.5. Дифрактограми зразків системи As_2S_3 – SnS_2
(* теоретична дифрактограма зразка As_2S_3 [16])

Рефлекси, що відповідали б стороннім фазам на дифрактограмах зразків системи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ не виявлено. Інтерпретація порошкограм була ускладнена деякими факторами. Станум (IV) сульфід має шарувату структуру, що призводить до того, що у зразків із його високим вмістом, рефлекси, що відповідають площинам спайності подавляють менш інтенсивні, а арсен (III) сульфід є склоутворювачем, що спричиняє високий фон на порошкограмах. Однак, незважаючи на це, поєднання методів ДТА та РФА дало змогу визначити характер взаємодії у системі $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ (рис. 3.6).

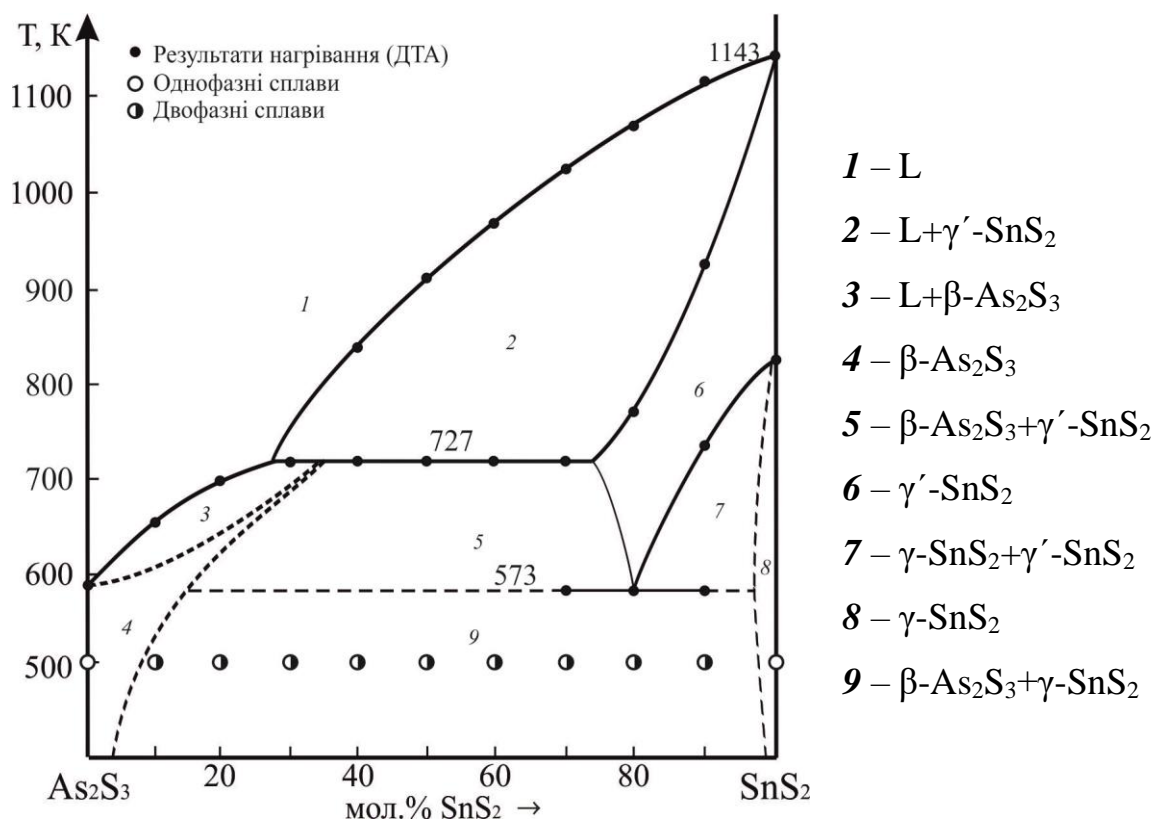


Рис. 3.6. Фазова діаграма системи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Система $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ належить до перитектичного типу із граничними твердими розчинами на основі вихідних компонентів. Перитектичне перетворення $L + \gamma' - \text{SnS}_2 \leftrightarrow \beta - \text{As}_2\text{S}_3$ відбувається при 727 К з координатами 40 мол.% SnS_2 .

При температурі відпалу 500 К розчинність на основі As_2S_3 становить <10 мол.% (β -твердий розчин), а на основі SnS_2 до 5 мол.% (γ -твердий розчин),

що підтверджується даними РФА (рис. 3.5). Область гомогенності вихідної сполуки As_2S_3 із зростанням температури розширяється і при температурі перитектики складає ~ 35 мол.%, тоді, як для SnS_2 таке не спостерігається при 500 К. ВТМ станум (IV) сульфїду має значну розчинність при температурі перитектичної реакції. Більша розчинність на основі арсен (III) сульфїду пов'язана із особливостями кристалічної структури. Аморфна структура As_2S_3 розупорядкована, а будь-яке розупорядкування у кристалічній структурі збільшує схильність до формування твердих розчинів на основі таких структур. Евтектоїдне перетворення при 573 К пов'язане з фазовим переходом SnS_2 : γ' - $SnS_2 \leftrightarrow \gamma'$ - $SnS_2 + \beta$ - As_2S_3 з координатами 80 мол.% SnS_2 .

3.2.2. Переріз $Cu_3AsS_3 - Cu_4SnS_4$

Встановлення фазового складу сплавів та меж граничних твердих розчинів системи $Cu_3AsS_3 - Cu_4SnS_4$ здійснено на основі результатів РФА синтезованих зразків (рис. 3.7).

При температурі 500 К однофазним є лише зразок із вмістом 10 мол. % Cu_4SnS_4 (ПГ $Pnma$, орторомбічна структура). Зразки складів 20-90 мол. % Cu_4SnS_4 містять рефлекси, які належать обом вихідним фазам Cu_3AsS_3 (ПГ $R3c$, тригональна структура) та Cu_4SnS_4 (ПГ $Pnma$, орторомбічна структура).

За результатами досліджень сплавів методами РФА та ДТА побудовано діаграму стану системи $Cu_3AsS_3 - Cu_4SnS_4$ (рис. 3.8). Оскільки станумовмісний сульфід Cu_4SnS_4 утворюються твердофазно, то переріз є неквазібінарним. Проте в підсолідусній області між Cu_3AsS_3 та Cu_4SnS_4 встановлено двофазні рівноваги.

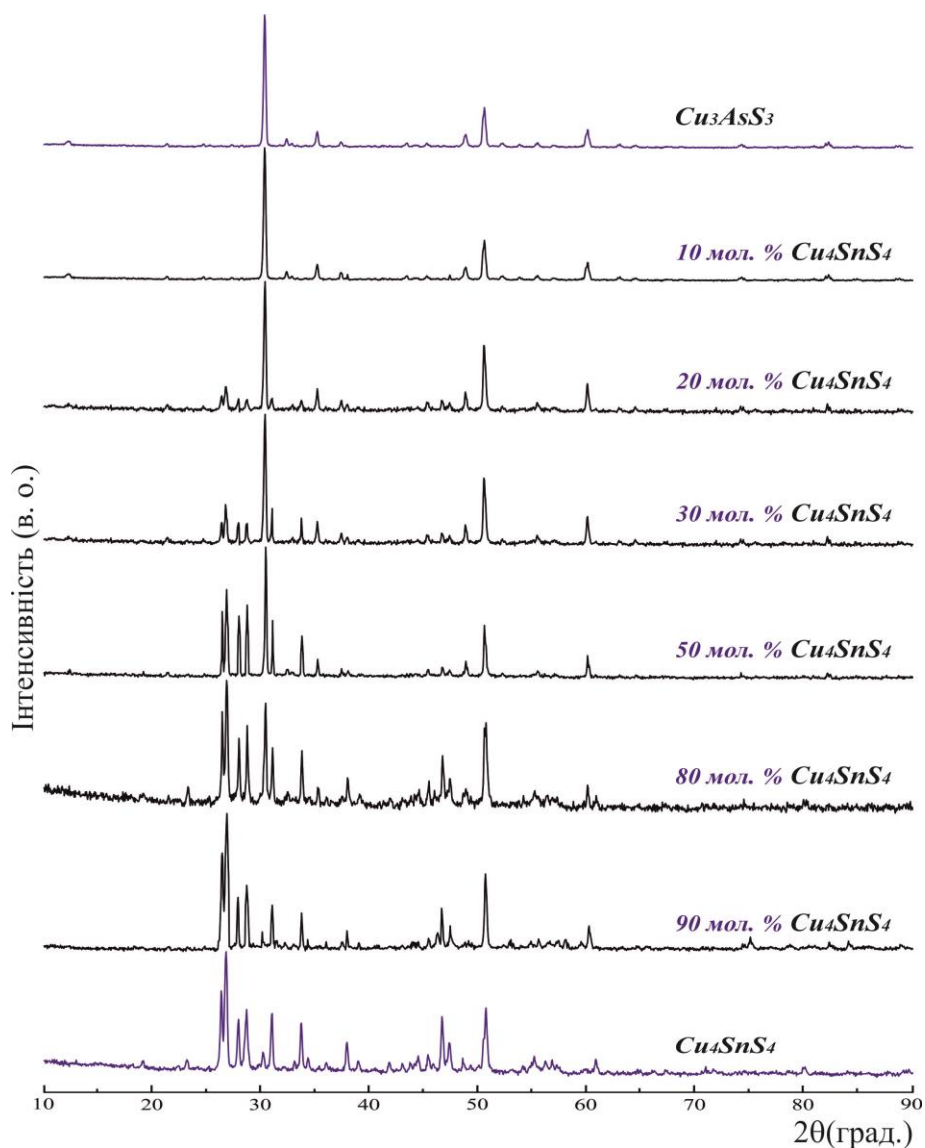


Рис. 3.7. Дифрактограми зразків системи $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$

Поверхня ліквідусу складається з трьох кривих кристалізації δ -, ϵ -, ξ -твердих розчинів на основі сполук Cu_3AsS_3 , Cu_4SnS_4 та Cu_2SnS_3 відповідно.

При температурі 1098 К на обмежуючій $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ відбувається евтектичне перетворення $L \leftrightarrow \alpha''\text{-Cu}_2\text{S} + \xi\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$, склад евтектики 80 мол.% Cu_4SnS_4 ; при 1078 К проходить твердофазний перитектоїдний процес: $\alpha''\text{-Cu}_2\text{S} + \xi\text{-Cu}_2\text{SnS}_3 \leftrightarrow \epsilon\text{-Cu}_4\text{SnS}_4$. Оскільки, різниця температур ліквідуса, евтектичного та твердофазного перитектоїдного процесів складає не більше 10 градусів між кожним, то після завершення перитектоїдного процесу з обмежуючої сторони $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ на цьому перетині при складі близько

80 мол. % Cu_4SnS_4 , починається первинна кристалізація Cu_4SnS_4 , яка завершується евтектичною взаємодією при 875 К: $\text{L} \leftrightarrow \delta\text{-Cu}_3\text{AsS}_3 + \varepsilon\text{-Cu}_4\text{SnS}_4$, склад евтектичної точки 20 мол. % Cu_4SnS_4 – 80 мол. % Cu_3AsS_3 .

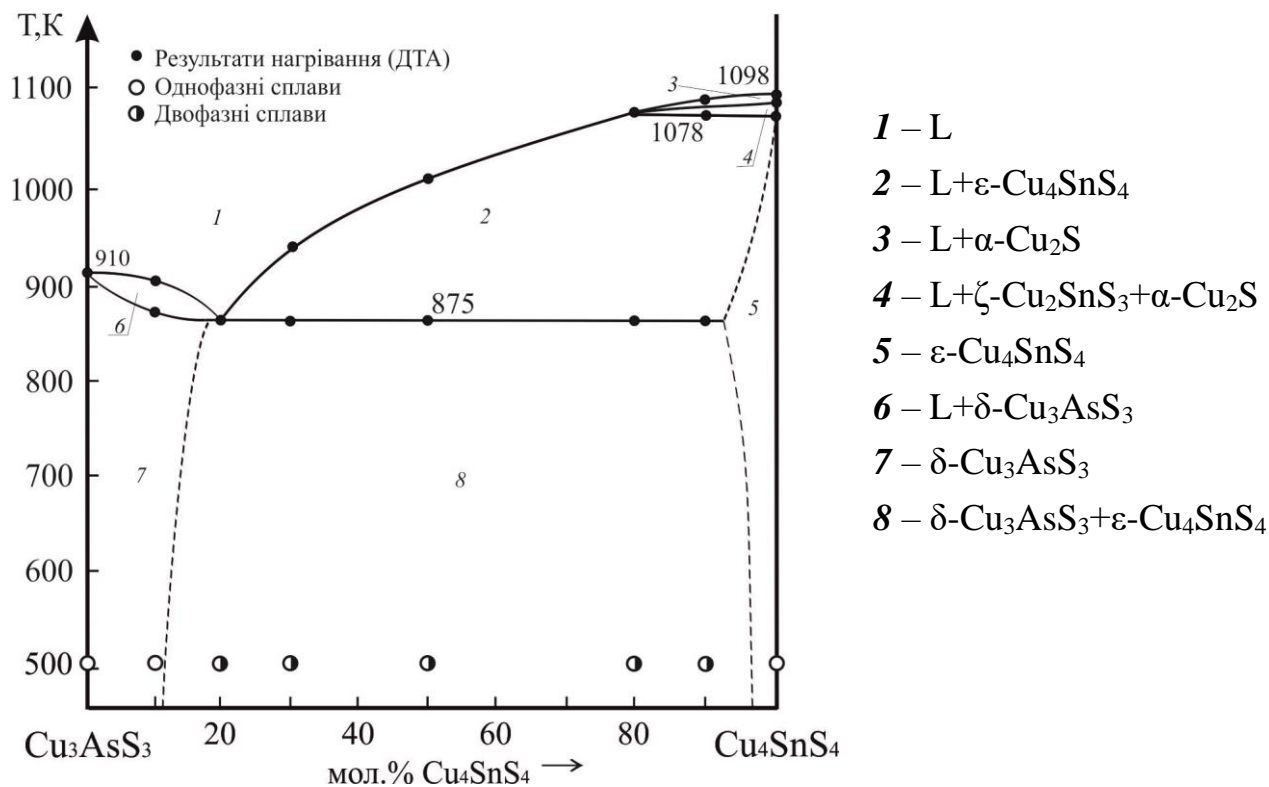


Рис. 3.8. Фазова діаграма системи $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$

При температурі відпалу розчинність на основі Cu_3AsS_3 становить ~10 мол. %, а на основі Cu_4SnS_4 не більше 5 мол. %.

3.2.3. Переріз $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

Сполуки Cu_3AsS_3 та Cu_2SnS_3 утворюються конгруентно; результати дослідження сплавів між ними рентгенофазовим аналізом подано на рис. 3.9. Порошкограми складів 10 мол. % Cu_3AsS_3 та 10 мол. % Cu_2SnS_3 по перерізу містять набір відбиттів, які характерні для вихідних тернарних сполук і входять в область їх гомогенності. На дифракційних картинах зразків складів 20-80 мол. % Cu_2SnS_3 наявні системи ліній, що відповідають лише твердим розчинам на основі вихідних сполук, нових фаз не зафіксовано.

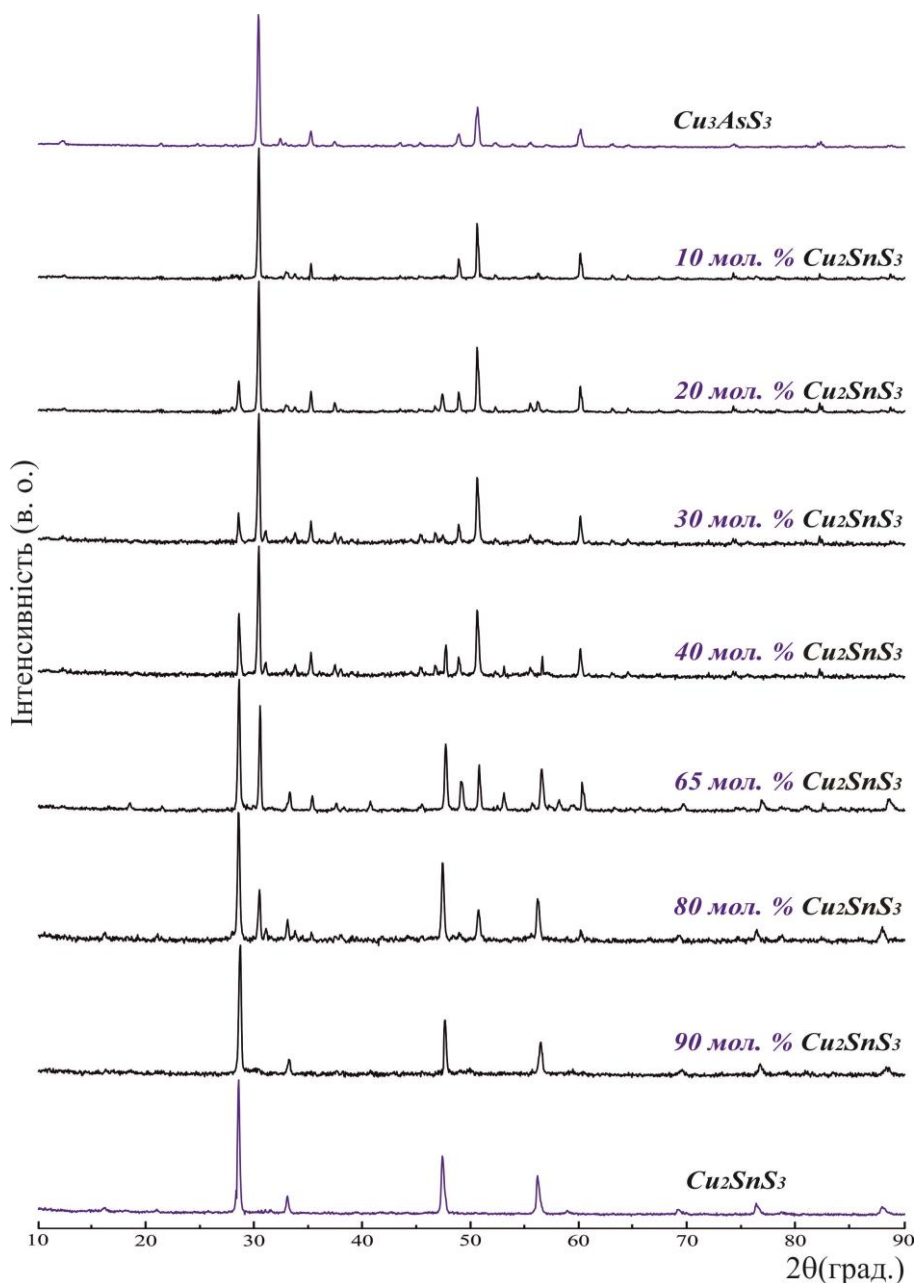


Рис. 3.9. Дифрактограми зразків системи Cu_3AsS_3 – Cu_2SnS_3

На основі результатів рентгенівського фазового та диференційно-термічного аналізів побудовано діаграму стану системи Cu_3AsS_3 – Cu_2SnS_3 (рис. 3.10). Це квазібінарний переріз квазіпотрійної системи Cu_2S – As_2S_3 – SnS_2 і відноситься до евтектичного типу взаємодії (V тип діаграм стану за Розебомом). У системі на основі вихідних компонентів Cu_3AsS_3 та Cu_2SnS_3 утворюються граничні тверді розчини δ - Cu_3AsS_3 (кубічна сингонія, ПГ $I-43m$) та ζ - Cu_2SnS_3 (тетрагональна сингонія, ПГ $I-42m$).

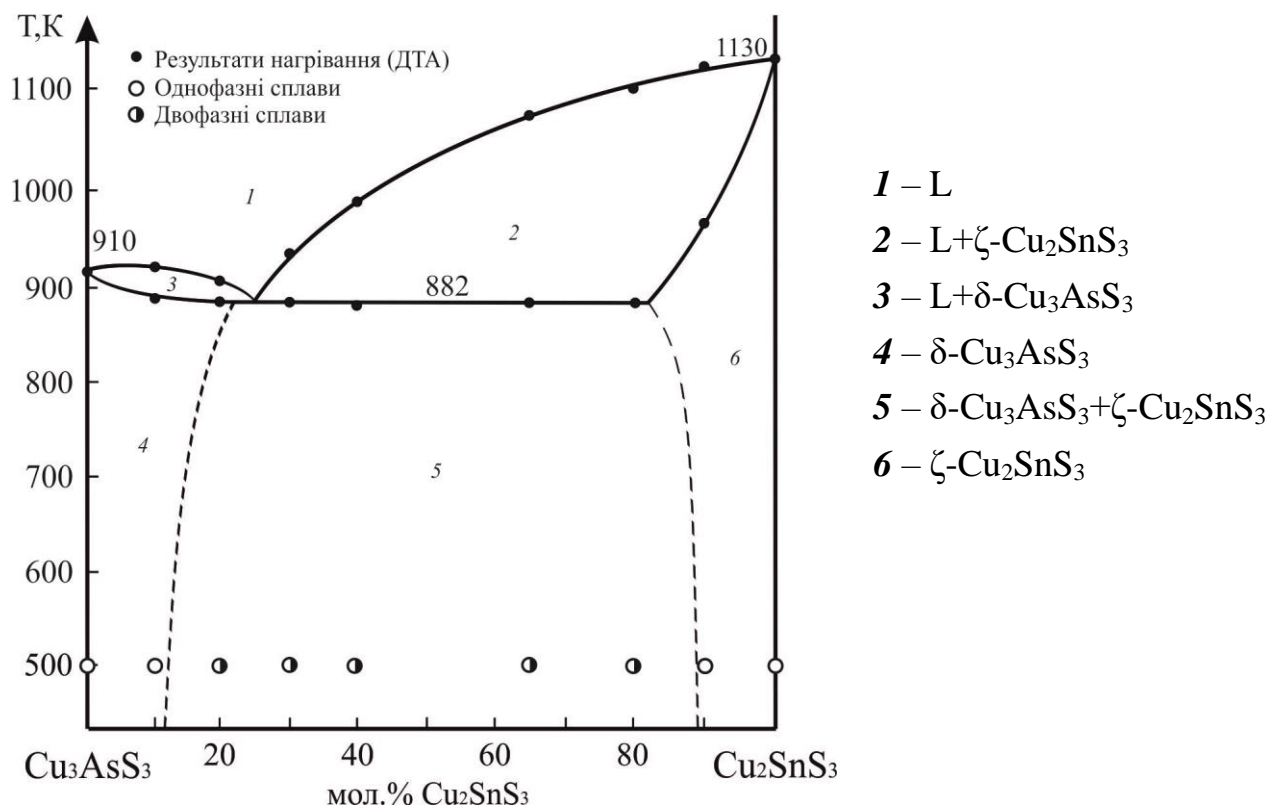


Рис. 3.10. Фазова діаграма системи $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

Нонваріантний рівноважний евтектичний процес характеризується взаємодією $L \leftrightarrow \delta\text{-Cu}_3\text{AsS}_3 + \zeta\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ при 882 К. Склад евтектичної точки 25 мол.% Cu_2SnS_3 . Граничні тверді розчини на основі δ - та ζ - фаз при температурі евтектичного перетворення становлять приблизно по 20 мол.% кожного компонента, які з пониженням температури звужуються і при температурі відпалу (500 К) становлять по 10 мол.%, що підтверджує результат РФА.

3.2.4. Переріз $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11} - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

Результат РФА зразків системи $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11} - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ подано на рис. 3.11. Зразок складу 5 мол. % Cu_2SnS_3 по перерізу містить набір відбиттів аналогічний $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$. На порошкограмі зразка складу 90 мол. % Cu_2SnS_3

спостерігається набір рефлексів, що належать вихідній сполуці Cu_2SnS_3 (тетрагональна сингонія, ПГ $I-42m$).

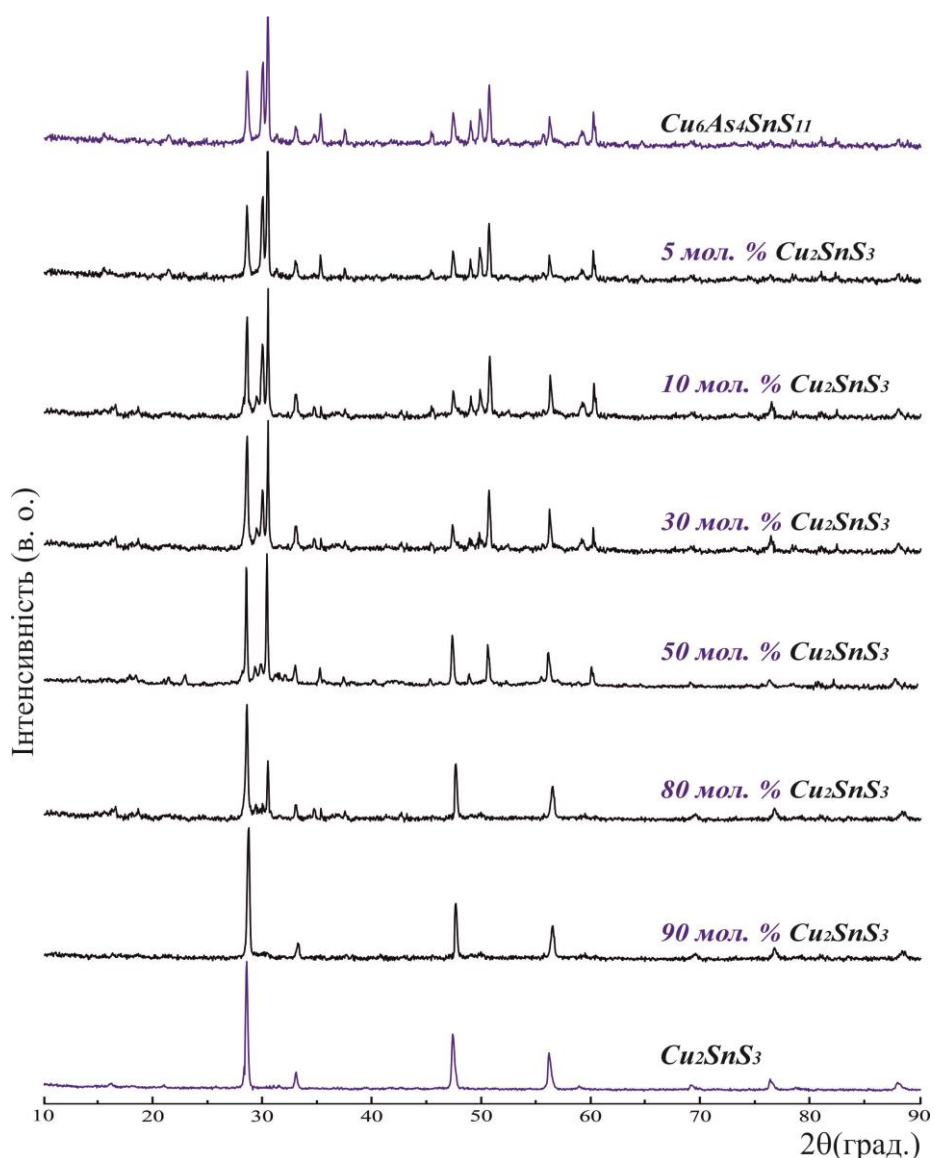


Рис. 3.11. Дифрактограми зразків системи $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$ – Cu_2SnS_3

На дифрактограмах зразків складів від 10 мол. % до 90 мол. % Cu_2SnS_3 спостерігаємо два набори дифракційних відбиттів індивідуальних фаз, які відповідають твердим розчинам на основі тетравної $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$ та тернарної Cu_2SnS_3 сполук.

Система $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$ – Cu_2SnS_3 (рис. 3.12) є квазібінарним перерізом квазіпотрійної системи Cu_2S – As_2S_3 – SnS_2 і належить до евтектичного типу із

граничними твердими розчинами на основі вихідних компонентів (θ - $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$ та ξ - Cu_2SnS_3).

Криві первинних кристалізацій твердих розчинів на основі $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$ (θ) і Cu_2SnS_3 (ξ) перетинаються в евтектичній точці з координатами 612 К, 30 мол. % Cu_2SnS_3 . Нонваріантний рівноважний евтектичний процес характеризується взаємодією $L \leftrightarrow \theta\text{-Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11} + \xi\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$. Граничні тверді розчини на основі θ - та ξ - фаз при температурі евтектичного перетворення (612 К) становлять ~10 мол.% та ~15 мол.% відповідно.

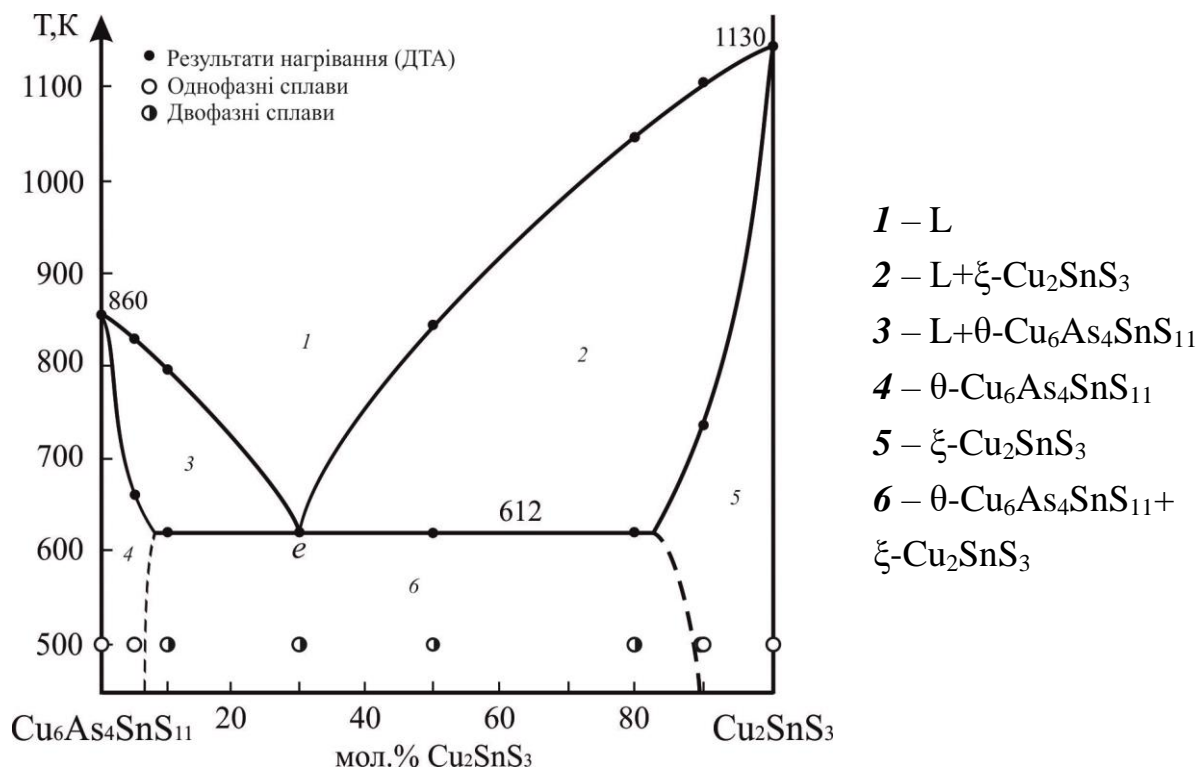


Рис. 3.12. Фазова діаграма системи $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11} - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

При температурі евтектичного процесу область гомогенності звужується і не перевищує 5 мол.% на основі $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$ та 10 мол.% на основі Cu_2SnS_3 , що узгоджується з результатами РФА (рис. 3.12).

3.2.5. Переріз $As_2S_3 - Cu_2SnS_3$

Результат рентгенівського фазового аналізу зразків між сполуками As_2S_3 та Cu_2SnS_3 представлено на рис. 3.13. Дифрактограми сплавів фіксують два набори дифракційних відбить індивідуальних фаз, які відповідають компонентам – арсен (III) сульфїду та купрум (I) тіостанату, що утворюються внаслідок фізико-хімічної взаємодії у системі.

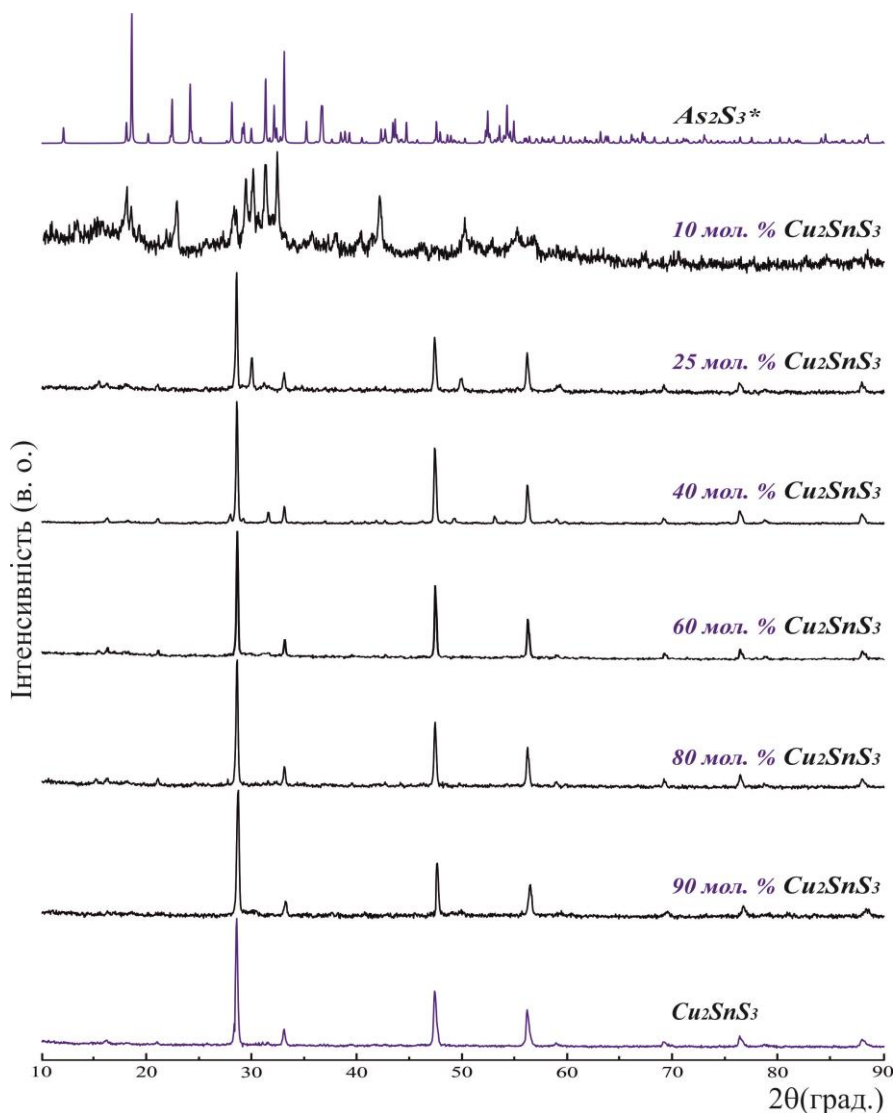


Рис. 3.13. Дифрактограми зразків системи $As_2S_3 - Cu_2SnS_3$

(* теоретична дифрактограма зразка As_2S_3 [16])

Зразок з вмістом 10 мол. % Cu_2SnS_3 по перерізу за температури 500 К є склокристалом, про що також повідомляють в літературі [16]. Дифрактограма

зразка складу 90 мол. % Cu_2SnS_3 має аналогічну до купрум (I) тіостанату дифракційну картину. Нових фаз за наведених умов синтезу не виявлено.

За результатами досліджень побудовано діаграму стану системи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ (рис. 3.14), яка є евтектичного типу. Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації компонентів β - та ξ -твердих розчинів на основі As_2S_3 та Cu_2SnS_3 відповідно. Нонваріантний рівноважний евтектичний процес характеризується взаємодією $L \leftrightarrow \beta\text{-As}_2\text{S}_3 + \xi\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$. Координати евтектичної точки 25 мол.% $\text{As}_2\text{S}_3 - 75$ мол.% Cu_2SnS_3 , 710 К.

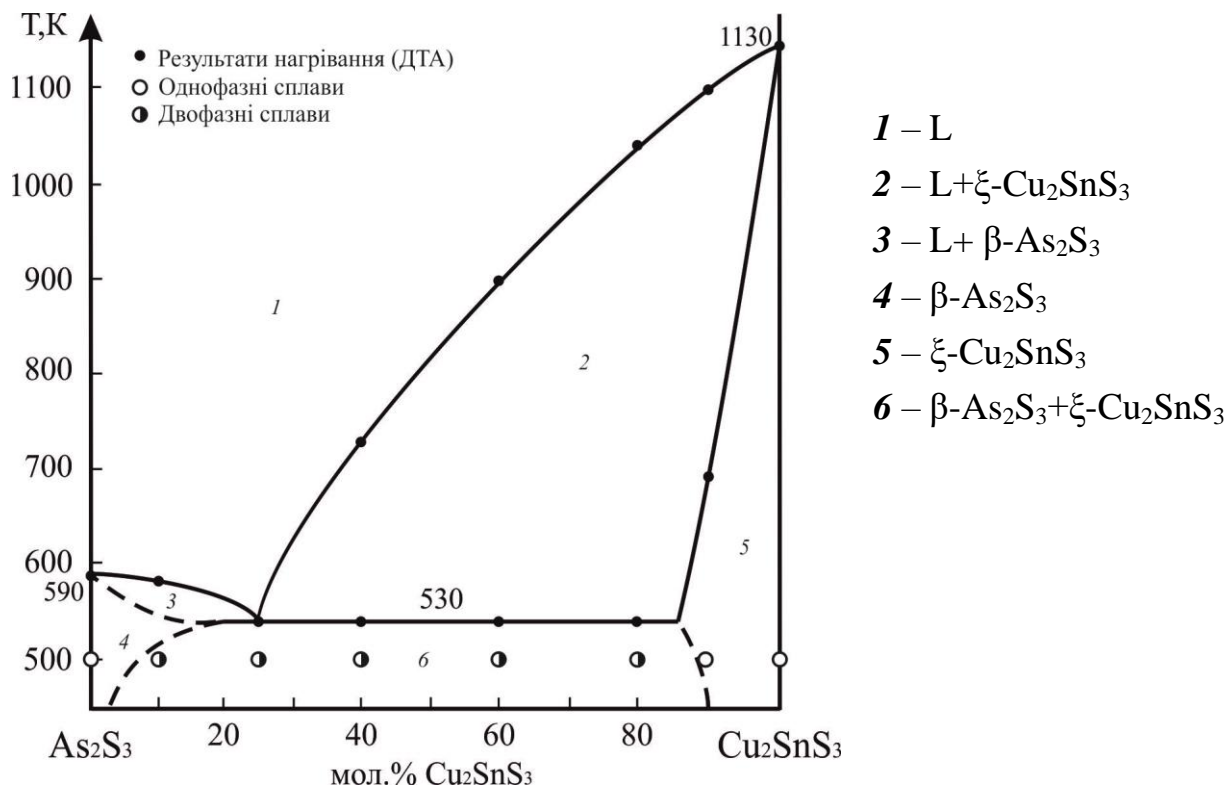


Рис. 3.14. Фазова діаграма системи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$

Розчинність на основі арсен (III) сульфїду та купрум (I) тіостанату при температурі відпалу становить не більше 5 мол. % та 10 мол.%, що узгоджується з результатами РФА (рис. 3.14).

3.2.6. Переріз $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$

Результати РФА зразків перерізу $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ подано на рис. 3.15. На всіх дифрактограмах, крім сполук As_2S_3 та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, наявні системи рефлексів двох фаз, що відповідають твердим розчинам на основі As_2S_3 (моноклінна сингонія, ПГ $P2_1/n$) та $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ (тригональна сингонія, ПГ $R-3m$). Розчинність на основі вихідних компонентів незначна.

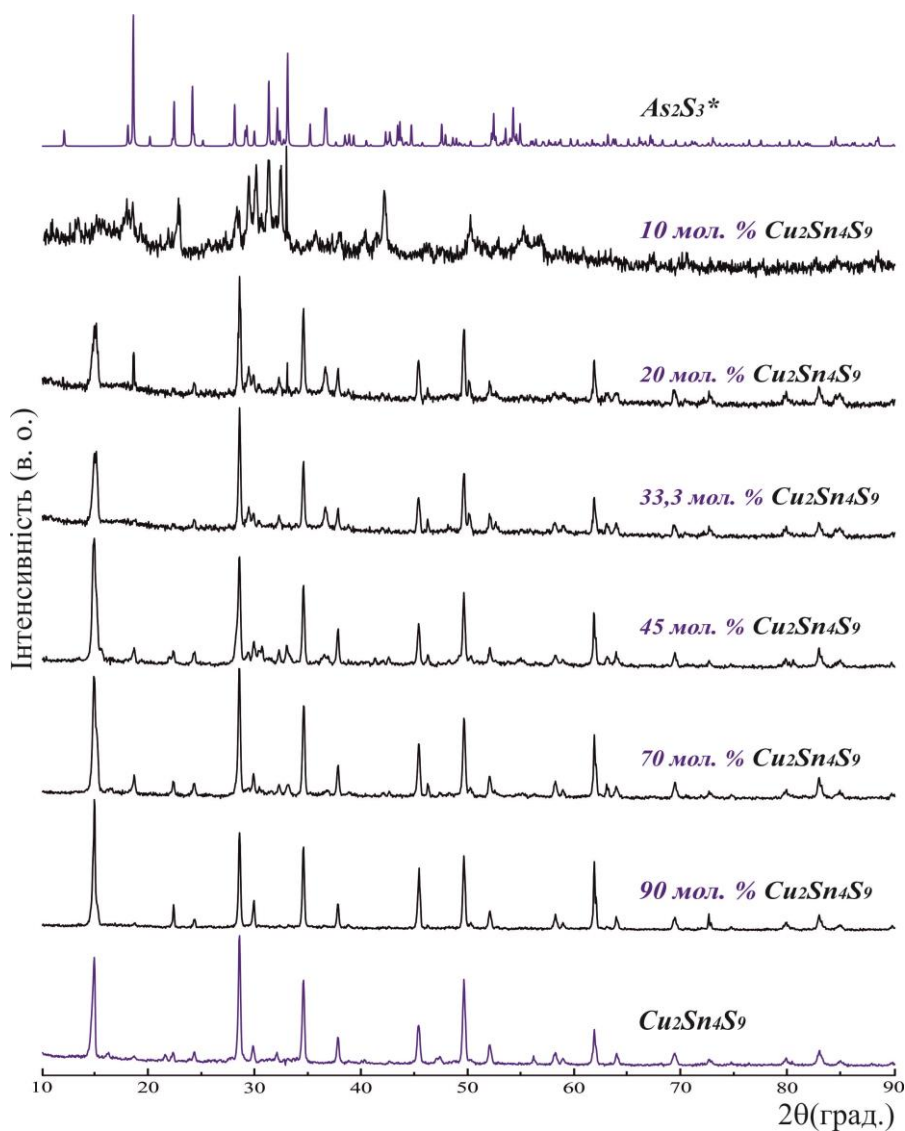


Рис. 3.15. Дифрактограми зразків системи $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$

(* теоретична дифрактограма зразка As_2S_3 [16])

Діаграма стану системи $\text{As}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ представлена на рис. 3.16, переріз є неквазібінарним, оскільки, станумовмісний сульфід $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ утворюються твердофазно. Проте в підсолідусній області всі синтезовані сплави є двофазними.

Ліквідус зі сторони $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ починається кристалізацією відразу двох фаз, так як виходить з бінарної евтектики між Cu_2SnS_3 та SnS_2 . Горизонталь при 934 К відповідає перитектоїдному процесу $\xi\text{-Cu}_2\text{SnS}_3 + \gamma\text{-SnS}_2 \leftrightarrow \eta\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. Область первинної кристалізації тернарного сульфиду по перерізу $\text{As}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ знаходиться в межах 15-20 мол. % $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ і завершується евтектичним процесом $L \leftrightarrow \beta\text{-As}_2\text{S}_3 + \eta\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ при 532 К. Тобто переріз є частково квазібінарним та веде себе як подвійна система у всьому концентраційному інтервалі нижче евтектичної температури (підсолідусна частина). Розчинність на основі вихідних компонентів не перевищує 5 мол.%, що узгоджується з результатами РФА (рис.3.15).

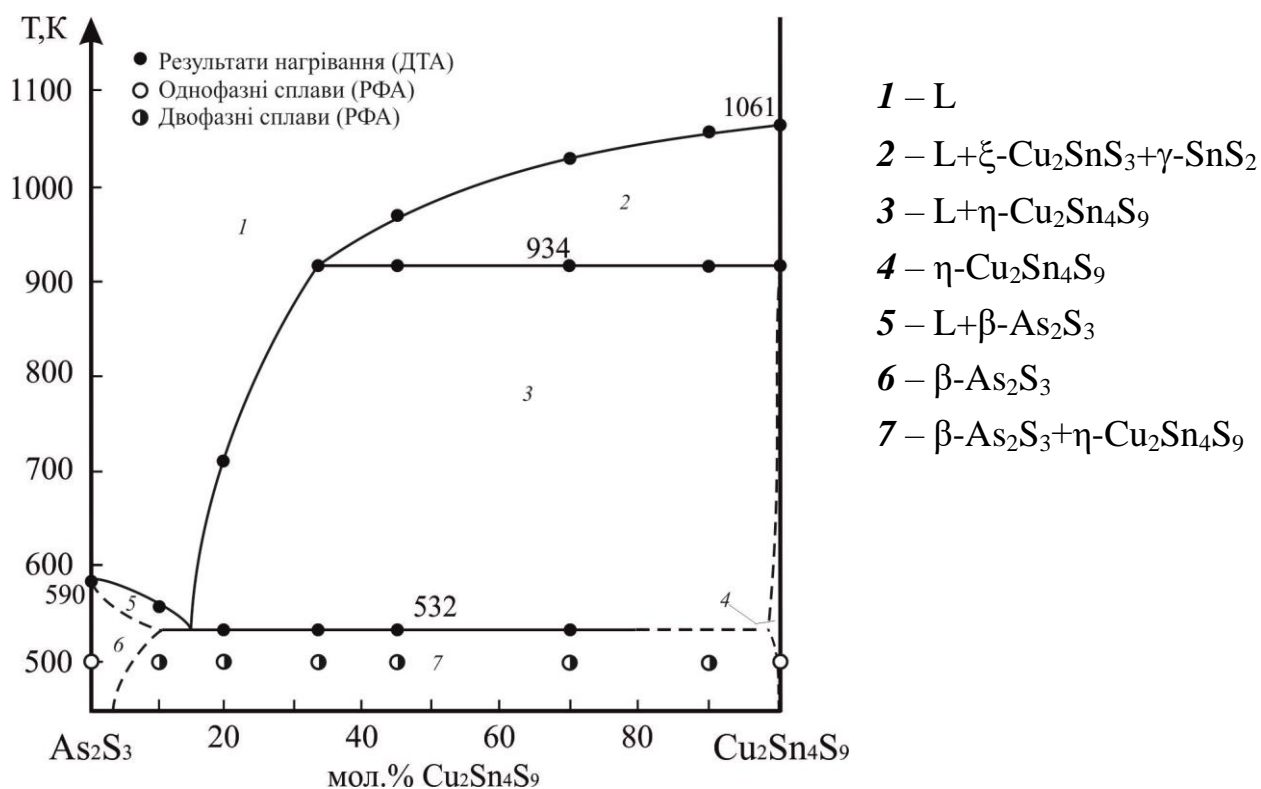


Рис. 3.16. Фазова діаграма системи $\text{As}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$

3.3. Політермічні перерізи системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Для дослідження політермічних перерізів квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ було додатково синтезовано ~15 зразків, їх хімічний та фазовий склад наведений на рис. 3.17.

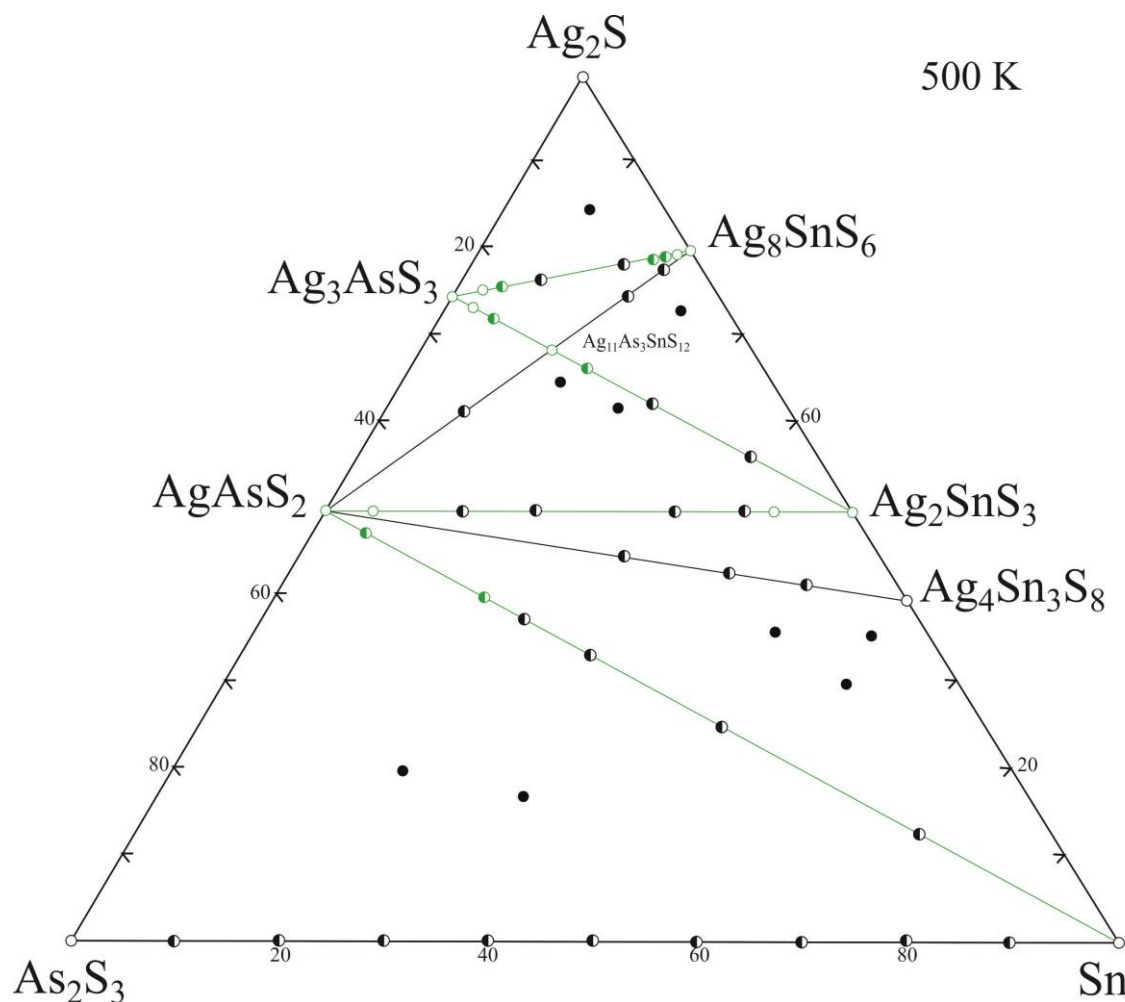


Рис. 3.17. Хімічний та фазовий склад сплавів системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

○ – однофазні; ◐ – двофазні; ● – трифазні зразки

(чорним кольором позначені зразки, що досліджені в роботі [71];
зеленим – додатково синтезовані зразки)

3.3.1. Переріз $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

Для встановлення фазового складу сплавів та меж граничних твердих розчинів системи $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ здійснено дослідження одержаних зразків методом РФА (рис. 3.18). При температурі відпалу однофазними є лише зразки

із вмістом 5 мол. % (ПГ $R3c$, тригональна структура) та 90 мол. % НТМ- Ag_8SnS_6 (ПГ $Pna2_1$, орторомбічна структура).

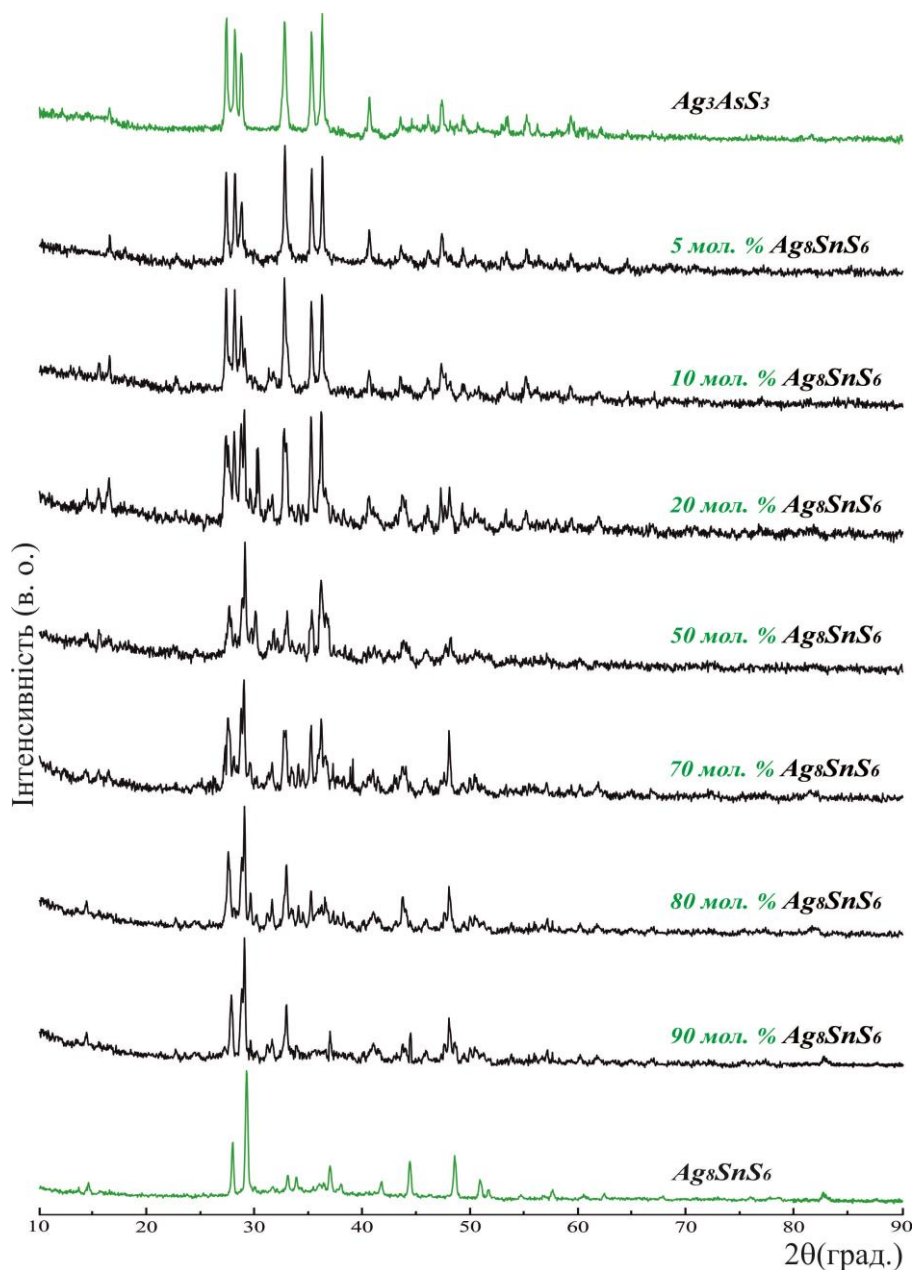


Рис. 3.18. Дифрактограми зразків системи $Ag_3AsS_3 - Ag_8SnS_6$

Сплави, що містять 10-80 мол.% Ag_8SnS_6 є двофазними; зразки цих складів містять рефлекси, що відповідають вихідним сполукам Ag_3AsS_3 та НТМ- Ag_8SnS_6 . При 500 К не спостерігали відбиттів, що відповідали б іншим новим фазам.

За результатами досліджень сплавів системи $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ методами ДТА та РФА побудовано діаграму стану та встановлено, що вона є квазібінарною системою (рис. 3.19) евтектичного типу з додатковою нонваріантною горизонталлю при 507 К, що пов'язано з фазовим переходом Ag_8SnS_6 . Експериментальні термограми сполук Ag_3AsS_3 та Ag_8SnS_6 характеризуються ендотермічними ефектами на кривих нагріву та екзотермічними на кривих охолодження відповідно, що підтверджує наявність поліморфного перетворення для Ag_8SnS_6 при цій температурі.

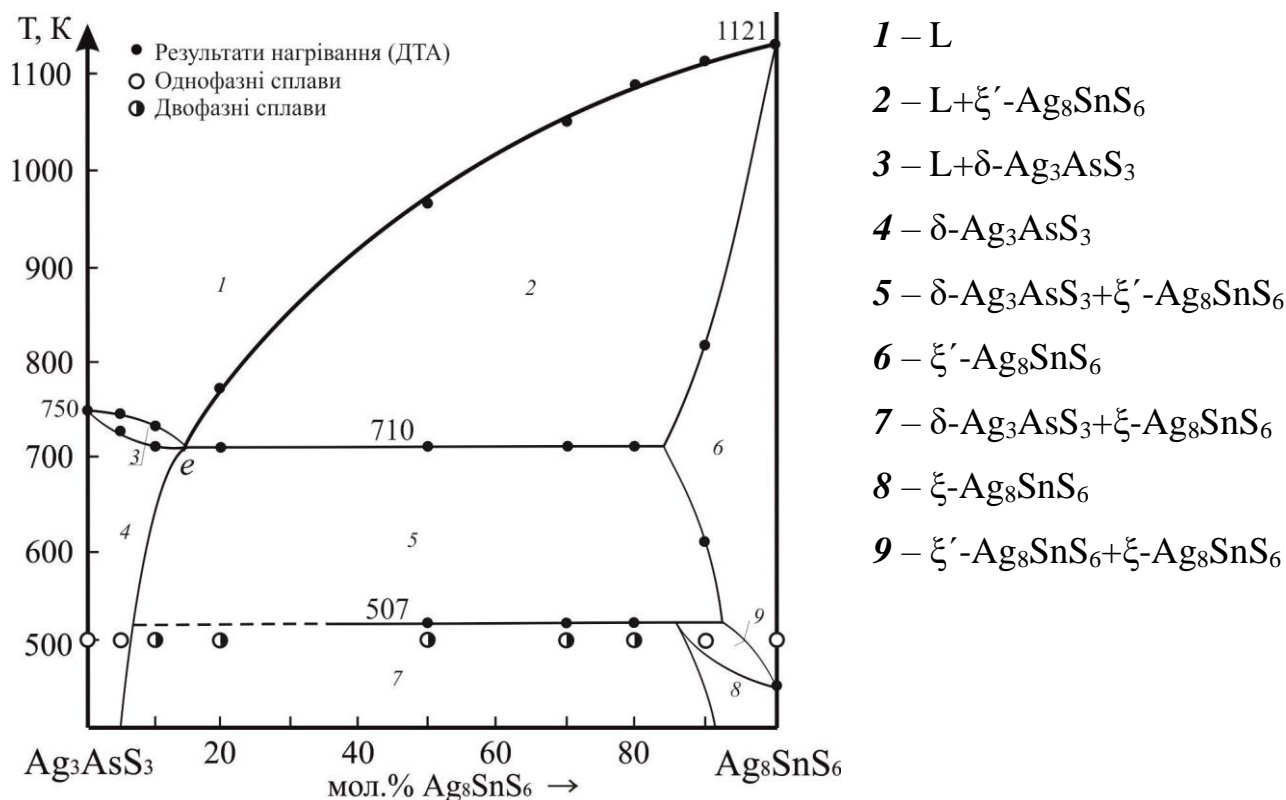


Рис. 3.19. Фазова діаграма системи $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

Ліквідус складається з двох ділянок, які відповідають кристалізації δ - і ξ' -твердих розчинів на основі Ag_3AsS_3 та ВТ-модифікації Ag_8SnS_6 відповідно. Нонваріантний рівноважний евтектичний процес характеризується взаємодією $L \leftrightarrow \delta\text{-Ag}_3\text{AsS}_3 + \xi'\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ при 710 К, 15 мол.% Ag_8SnS_6 . Тверді розчини на

основі вихідних сполук мають протяжність до 5 мол. % кожного компонента. Евтектика плавиться при 710 К і при складі 15 мол.% Ag_8SnS_6 .

3.3.2. Переріз $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

Фізико-хімічна взаємодії в системі $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ вивчена на основі результатів рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів. На рис. 3.20 приведені дифрактограми сплавів.

Порошкограма складу 5 мол.% Ag_2SnS_3 містить набір відбиттів, що характерний для вихідної тернарної фази Ag_3AsS_3 і входить в область гомогенності цієї сполуки (ПГ $R3c$, тригональна структура).

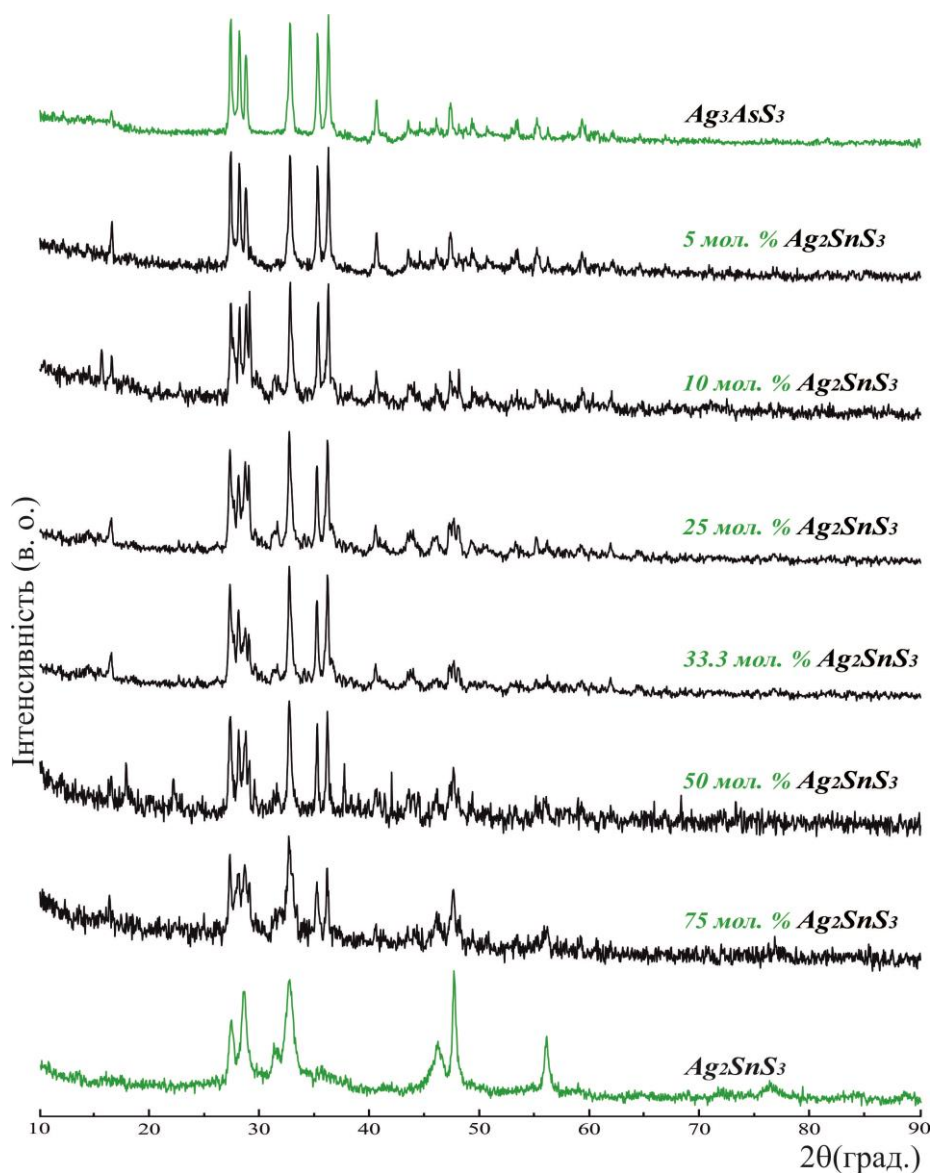


Рис. 3.20. Дифрактограми зразків системи $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

На порошкограмах сплавів із вмістом 10-75 мол.% Ag_2SnS_3 спостерігаються системи ліній, що відповідають твердим розчинам на основі вихідних сполук.

На основі одержаних результатів побудовано діаграму стану системи $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ (рис. 3.21), яка є квазібінарним перерізом квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ і відноситься до евтектичного типу взаємодії (V тип діаграм стану за Розебомом).

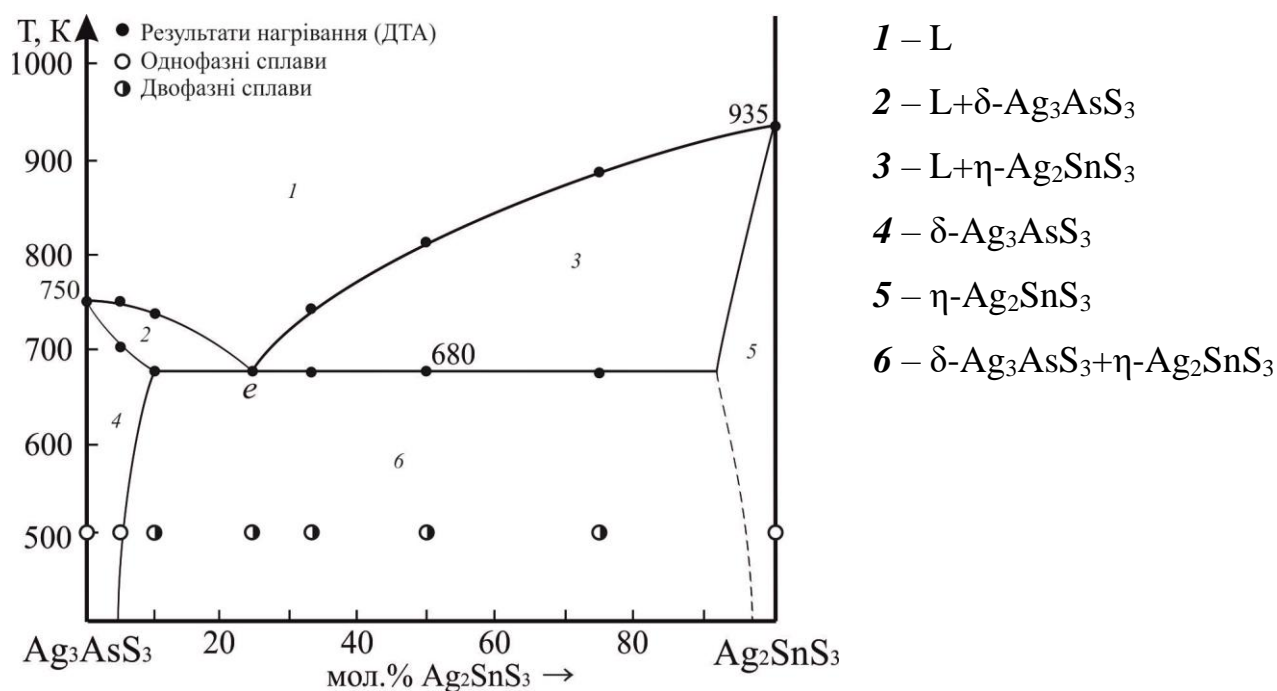


Рис. 3.21. Фазова діаграма системи $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

У системі утворюються граничні тверді розчини на основі вихідних компонентів: δ – на основі Ag_3AsS_3 , η – на основі Ag_2SnS_3 . Гілки первинних кристалізацій перетинаються у евтектичній точці з координатами 25 мол.% Ag_2SnS_3 при температурі 680 К. Нонваріантний рівноважний евтектичний процес характеризується взаємодією $L \leftrightarrow \alpha\text{-Ag}_3\text{AsS}_3 + \varepsilon\text{-Ag}_2\text{SnS}_3$. Граничні тверді розчини на основі δ - та ξ - фаз при температурі евтектичного перетворення не перевищують 10 мол.%. З пониженням температури спостерігається звуження

областей гомогенності. Утворення нових проміжних фаз у системі $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ не зафіксовано, що узгоджується з результатами РФА.

3.3.3. Переріз $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

Зразки системи $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ були досліджені методами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів. Результат РФА подано на рис. 3.22.

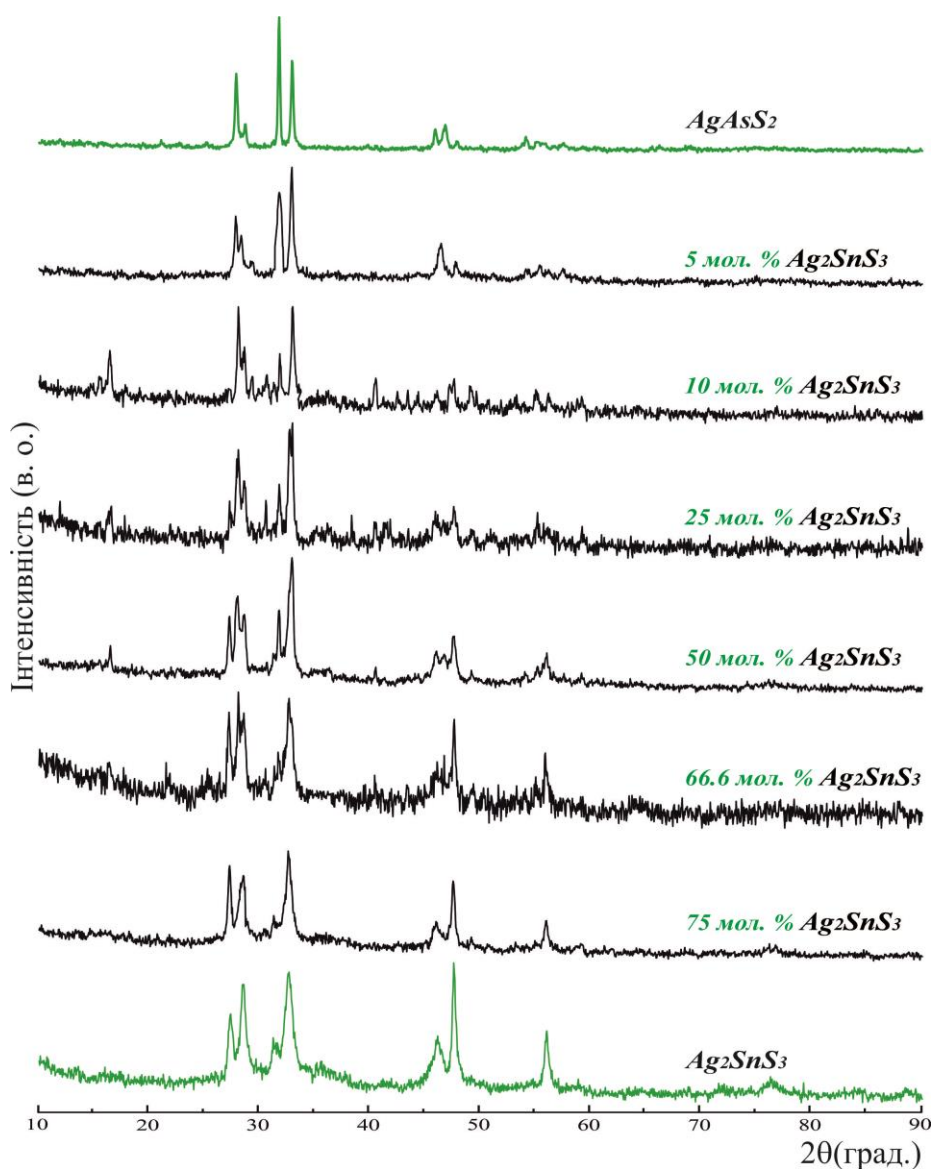


Рис. 3.22. Дифрактограми зразків системи $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

На порошкограмах зразків складів 5 мол. % та 75 мол. % Ag_2SnS_3 спостерігається набір рефлексів, що належать вихідним сполукам НТМ- AgAsS_2

та Ag_2SnS_3 . Дифрактограми сплавів між цими зразками фіксують два набори дифракційних відбить індивідуальних фаз, які відповідають твердим розчинам на основі тернарних компонентів – аргентум (I) тіоарсеніту та аргентум (I) тіостанату.

Система $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$ (рис. 3.23) є квазібінарним перерізом квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$ і належить до евтектичного типу із граничними твердими розчинами на основі вихідних компонентів.

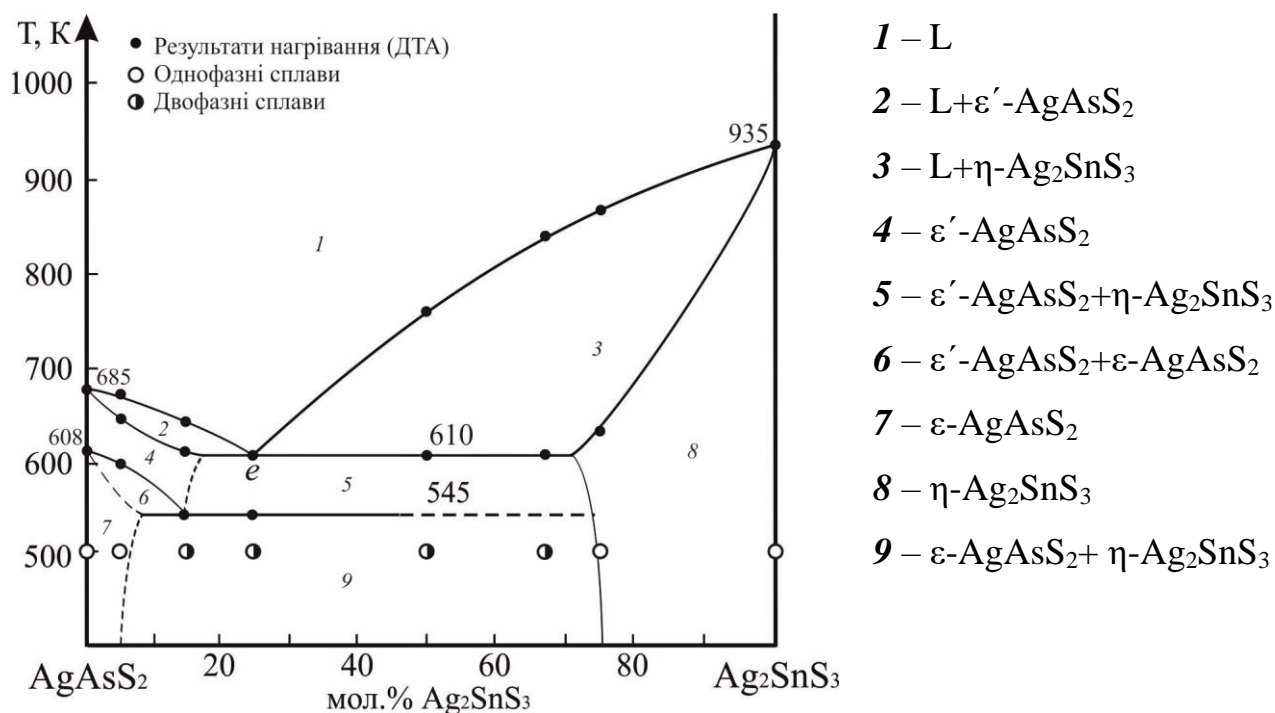


Рис. 3.23. Фазова діаграма системи $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$

Криві первинних кристалізацій твердих розчинів на основі ВТМ- AgAsS_2 (ϵ') і Ag_2SnS_3 (η) перетинаються в евтектичній точці з координатами 610 К, 25 мол. % Ag_2SnS_3 (нонваріантний рівноважний процес $L \leftrightarrow \epsilon' + \eta$). Для сполуки AgAsS_2 зафіксовано поліморфне перетворення: ВТМ- AgAsS_2 (ϵ') \leftrightarrow НТМ- AgAsS_2 (ϵ) при 608 К, яке бере участь в евтектоїдному процесі $\epsilon' \leftrightarrow \epsilon + \eta$ при 545 К. При температурі евтектичного процесу область гомогенності на основі AgAsS_2 знаходиться в межах 15 мол. %, на основі Ag_2SnS_3 – 28 мол. %. Протяжність твердих розчинів при температурі відпалу на

основі НТ модифікації AgAsS_2 досягає 5 мол. % Ag_2SnS_3 , на основі Ag_2SnS_3 до 25 мол. % $\varepsilon\text{-AgAsS}_2$.

3.3.4. Переріз $\text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$

Дослідження фізико-хімічної взаємодії системи $\text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$ здійснено методами РФА та ДТА. За даними рентгенівського фазового аналізу (рис. 3.24) встановлено, що у одержаних зразках системи $\text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$ спостерігаються рефлекси вихідних сполук, що доводить її квазібінарність. При температурі 500 К однофазними є лише зразки із вмістом до 5 мол. % кожного компонента.

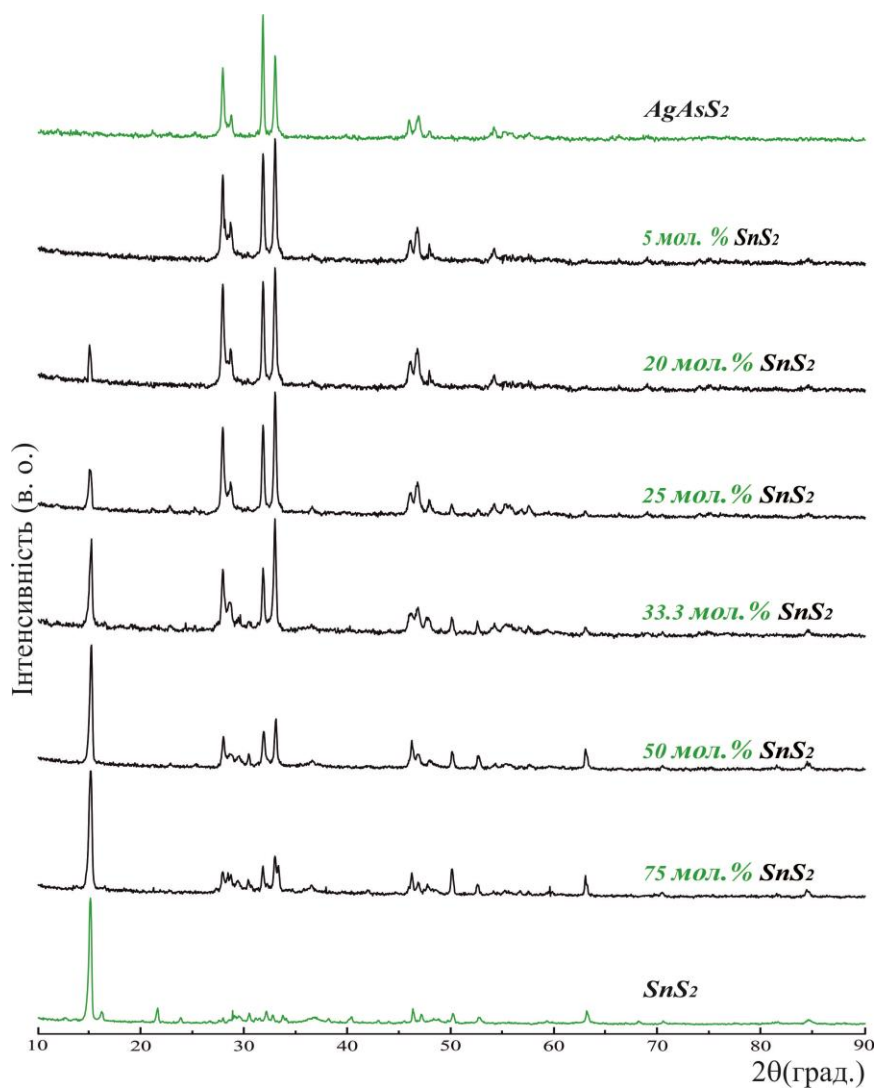


Рис. 3.24. Дифрактограми зразків системи $\text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$

За результатами досліджень побудовано діаграму стану системи $\text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$ (рис. 3.25), яка є евтектичного типу $L \leftrightarrow \varepsilon' - \text{AgAsS}_2 + \gamma - \text{SnS}_2$. Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації компонентів ε' - та γ -твердих розчинів на основі $\text{BTM} - \text{AgAsS}_2$ та SnS_2 відповідно. Координати евтектичної точки 20 мол.% $\text{SnS}_2 - 80$ мол.% AgAsS_2 , 642 К. Горизонталь при 580 К відповідає евтектоїдному процесі $\varepsilon' \leftrightarrow \varepsilon + \gamma$, що зумовлене поліморфним перетворенням AgAsS_2 .

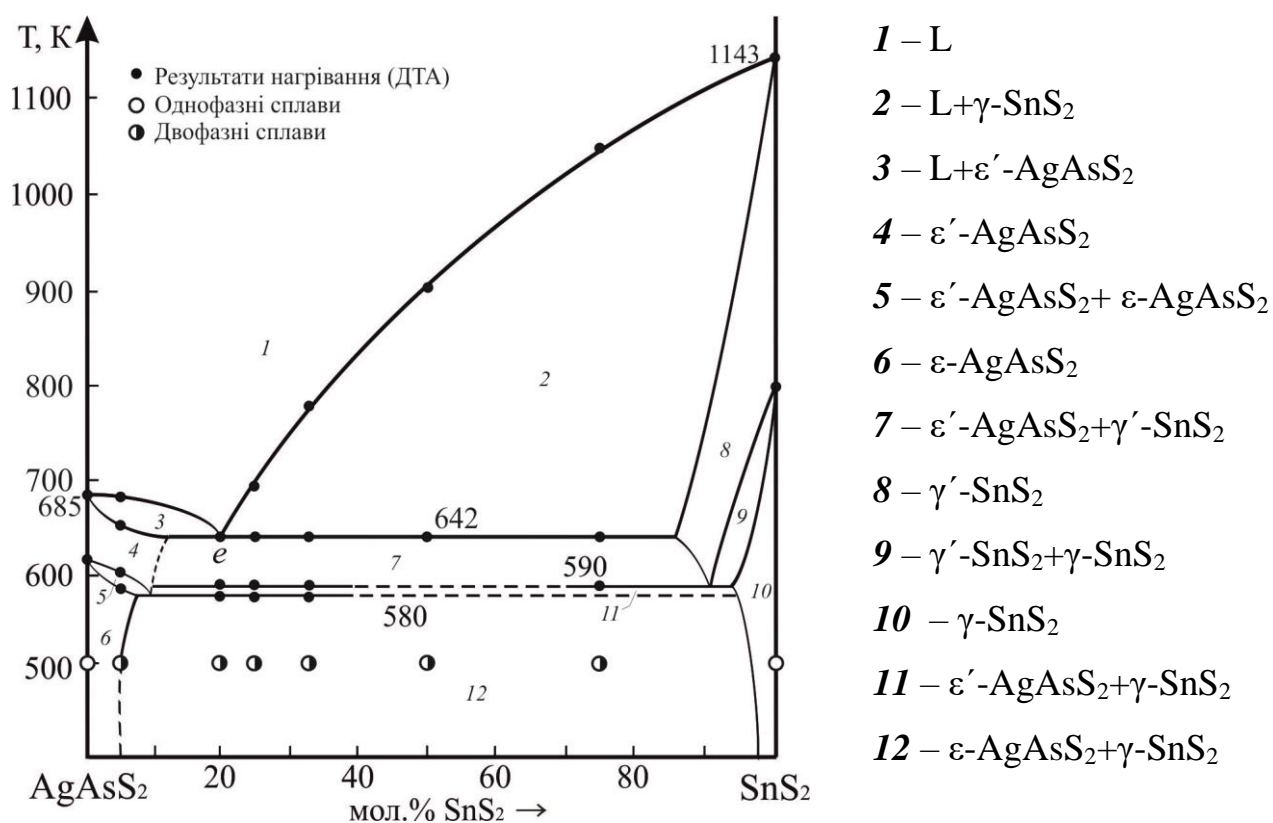


Рис. 3.25. Фазова діаграма системи $\text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$

Розчинність на основі аргентум (I) тіоарсенату та станум (IV) сульфїду при температурі відпалу становить не більше 5 мол.%, що узгоджується з результатами РФА.

ВИСНОВКИ

1. Проведено літературний огляд по властивостях речовин, з яких одержували зразки для досліджень (мідь, срібло, олово, сірка та арсен (III) сульфід).
2. Проведено аналіз літературних джерел по подвійних $\{Cu, Ag, As, Sn\} - S$, квазіподвійних $Cu(Ag)_2S - As_2S_3$, $Cu(Ag)_2S - SnS_2$ та квазіпотрійних $Cu(Ag)_2S - As_2S_3 - SnS_2$ системах. Екологічність, доступність і широкий спектр фізико-хімічних властивостей станітів, арсенітів купруму (I) та аргентуму (I) роблять їх привабливими для подальших досліджень і розробки новітніх технологій.
3. Синтезовано ~40 зразків у системах $Cu(Ag)_2S - As_2S_3 - SnS_2$.
4. Проведено ідентифікацію окремих тернарних сполук: Cu_3AsS_3 (кубічна сигонія, ПГ $I-43m$), $Cu_6As_4S_9$ (триклинна сигонія, ПГ $P1$), Ag_3AsS_3 (тригональна сигонія, ПГ $R3c$), $AgAsS_2$ (моноклінна сигонія, ПГ $C2/c$), Cu_4SnS_4 (орторомбічна сигонія, ПГ $Pnma$), Cu_2SnS_3 (тетрагональна сигонія, ПГ $I-42m$), $Cu_2Sn_4S_9$ (тригональна сигонія, ПГ $R-3m$). Результати узгоджуються з літературними даними.
5. Проведено рентгенофазовий та диференційно-термічний аналіз отриманих зразків систем $Cu(Ag)_2S - As_2S_3 - SnS_2$.
6. Вперше побудовано фазові діаграми стану 10 систем: $As_2S_3 - SnS_2$, $Cu_3AsS_3 - Cu_4SnS_4$, $Cu_3AsS_3 - Cu_2SnS_3$, $Cu_6As_4SnS_{11} - Cu_2SnS_3$, $As_2S_3 - Cu_2SnS_3$, $As_2S_3 - Cu_2Sn_4S_9$, $Ag_3AsS_3 - Ag_8SnS_6$, $Ag_3AsS_3 - Ag_2SnS_3$, $AgAsS_2 - Ag_2SnS_3$, $AgAsS_2 - SnS_2$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Загальна та неорганічна хімія : підр. для студ. вищ. навч. закл. / О. М. Степаненко и др. Київ : Пед. преса, 2000. 784 с.
- [2] Ryabtsev S. V., Zavrazhnov A. Yu., Berezin S. S., Rodivilov S. V., Turishchev S. Yu., Domashevskaya E. P.. Poluchenie i kharakterizatsiya plenochnikh obraztsov Cu_2S . Zhurnal kondensirovannie sredi i mezhfaznie granitsi. 2016. T.18, № 4, С. 545–549.
- [3] O’Connell J. P., Haile J. M. Thermodynamics: Fundamentals for Applications. Cambridge : Cambridge University Press. 2010. 674 p.
- [4] Pal’yanova G. A., Chudnenko K. V., Zhuravkova T. V. Thermodynamic properties of solid solutions in the system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{Se}$. *Thermochimica Acta*. 2014. Vol. 575. P. 90–96.
- [5] Miyatani S. Ionic Conductivity in Silver Chalcogenides. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1981. Vol. 50, № 10. P. 3415–3418.
- [6] Solid State Chemistry and its Applications : Second edition, student edition / Anthony R. West. 2014. 592 p.
- [7] Квазіпотрійні халькогенідні системи $\text{Cu}_2\text{X} - \text{B}^{\text{II}}\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Hg}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$) : монографія / О. В. Марчук, І. Д. Олексюк. – Луцьк : Вежа-Друк, 2019. 136 с.
- [8] Diagrammi sostoyaniya dvoynikh metallicheskih sistem : Spravochnik: V 3 t. : T. 3., kn. 2 Pod obshch. red. N. P. Lyakisheva. M. : Mashinostroenie, 2000. 448 с.
- [9] Evans H. T. The crystal structures of low chalcocite and djurleite. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1979. Vol. 150. P. 299–320.
- [10] Poluprovodnikovie khalkogenidi i splavi na ikh osnove : kniga / Abrikosov N. Kh. i dr. Moskva : Nauka, 1975. 219 с.
- [11] Diagrammi sostoyaniya dvoynikh metallicheskih sistem: Spravochnik: V 3 t. : T. 1. Pod obshch. red. N. P. Lyakisheva. M. : Mashinostroenie, 1996. 992 с.
- [12] Sharma R. C., Chang Y. A. The Ag – S (silver-sulfur) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1986. Vol. 7, № 3. P. 263–269.

- [13] Kashida S., Watanabe N., Hasegawa T., Iida H., Mori M., Savrasov S. Electronic structure of Ag_2S , band calculation and photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*. 2003. № 158. C. 167–175.
- [14] Blanton T., Misture S., Dontula N., Zdzieszynski S. In situ high-temperature X-ray diffraction characterization of silver sulfide, Ag_2S . *Materials Science*. 2011. Vol. 26, № 2. P. 114–116. DOI:<https://doi.org/10.1154/1.3583564>
- [15] Vinogradova G. Z. Stekloobrazovanie i fazovie ravnovesiya v khalkogenidnikh sistemakh. Dvoynie i troynie sistemi : monografiya. Moskva : Nauka, 1984 г. 176 с.
- [16] Mullen D. J. E., Nowacki W. Refinement of the crystal structures of realgar AsS and orpiment As_2S_3 . *Phase Transition*. 1992. Vol. 38. P. 127–220.
- [17] Hazen R. M., Finger L. W. The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. I. SnS_2 , berndtite. *Phase Transition*. 1992. Vol. 38. P. 127–220.
- [18] Guenter J. R., Oswald H. R. Neue polytype Form von Zinn(IV)-sulfid. *Journal of Applied Crystallography*. 1989. Vol. 22. P. 622–623.
- [19] Karakhanova M. I., Pashinkin A. S., Novoselova A. V. O diagramme plavkosti olovo – sera. *Neorganicheskie materialy*. 1966. T. 2, № 6. C. 991–996.
- [20] Maxwell S. L., José César A. Q., Sivabalan M. S., Thercio H. C. C., António F. C., Carlos O. A. Review of Cu_3BiS_3 Thin Films: A Sustainable and Cost-Effective Photovoltaic Material by. *Crystals*. 2024. Vol. 14, № 6. P. 524.
DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst14060524>
- [21] Rud V. Yu., Rud Yu. V., Terukov Ye. I. Sozdanie i fotoelektricheskie svoistva poverkhnostno-barernikh struktur $\text{In/p-Ag}_3\text{AsS}_3$. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2010. T. 44, Vip. 8. C. 1059–1063.
- Rud V. Yu., Rud Yu. V., Terukov Ye. I. Sozdanie i fotoelektricheskie svoistva poverkhnostno-barernikh struktur $\text{In/p-Ag}_3\text{AsS}_3$. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*.
- [22] Yang S. R., Taylor K. N. R. Temperature dependence of the frequency-dependent negative photoconductivity and photodielectric effects in

- proustite. *Journal of Applied Physics*. 1990. Vol. 67, № 7. P. 3387–3392. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.345350>
- [23] Yang S. R., Taylor K. N. R. Ionic conductivity in single-crystal proustite Ag_3AsS_3 . *Journal of Applied Physics*. 1991. Vol. 69. P. 420. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.347733>
- [24] Avellaneda D., Nair M. T. S., Nair P. K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *Journal Thermochem. Soc.* 2010. Vol. 158, № 6. P. 346–352.
- [25] Fiechter S., Martinez M., Schmidt G. et al. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu – Sn – S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2003. № 64. P. 1859–1862. DOI:10.1016/S00223697(03)00172-0.
- [26] Kovalenker V. A., Malov V. S., Yevstigneeva T. L., Vyalsov L. N. Mokhit Cu_2SnS_3 – novii sulfid olova i medi. *Zapiski VMO*. 1982. Vip. 1, Ch. 111. S. 110–114.
- [27] Aliyeva Z. M., Bagheri S. M., Aliev Z. S., Alverdiyev I. J., Yusibov Y. A., Babanly M. B. The phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. P. 395–400. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.112>.
- [28] Patsorn Boon-on, Belete Asefa Aragaw, Chun-Yen Lee, Jen-Bin Shic and Ming-Way Lee. Ag_8SnS_6 : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap. *RSC Advances*. 2018. № 8. P. 39470–39476.
- [29] Liao G., Fang J., Li Q., Li S., Xu Z., Fang B. Ag-Based nanocomposites: synthesis and applications in catalysis. *Nanoscale*. 2019. № 15. P. 7062-7096
- [30] Rikel M., Harmelin M., Prince A. The Arsenic–Copper–Sulfur System. *Ternary Alloys*. 1994. Vol. 11. P. 109–127.
- [31] Raghavan V. As–Cu–Fe–S (Arsenic–Copper–Iron–Sulfur). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2004. Vol. 25, № 5. P. 455–457.

- [32] Kopilov N. I., Kaminskii Yu. D. *Mishyak : monografiya*. Novosibirsk : Sib. univ., 2004. 367 s.
- [33] Isabaev S. M., Kuzgibekova Kh. M., Milke E. G. Vivod mishyaka v netoksichnoi forme iz medno-mishyakovistogo shlama. *Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo sirya*. 1982. № 7. S. 74–76.
- [34] Weil R., Hocart R. The crystal structure of lautite. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. 1939. Vol. 209. P. 444–448.
- [35] Cambi L., Elli M. Processi idrotermali, sintesi di solfosali da ossidi di metalli e metalloidi, nota II – cuprosolfoantimoniti. *La Chimica E L'Industria*. 1965. Vol. 47. № 2. P. 136–147.
- [36] Maske S., Skinner B. J. Studies of the sulfosalts of copper I. Phase and phase relations in the system Cu–As–S. *Economic Geology*. 1971. Vol. 66. P. 901–918.
- [37] Kurz G., Blachnik R. New aspects of the system Cu–As–S. *Journal of the Less-common Metals*. 1989. Vol. 155. P. 1–8.
- [38] Makovicki E., Skinner B. J. Studies of the sulfosalts of copper. IV. Structure and twinning of sinnerite, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$. *American Mineralogist*. 1975. Vol. 60. P. 998–1012.
- [39] Edenharter A., Koto K., Nowacki W. Ueber pearceit, polybasit und binnit. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1971. P. 337–341.
- [40] Wehmeier F. H., Laudise R. A., Shiever J. W. The system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ and growth of crystals of proustite, smithite and pyrargyrite. *Materials Research Bulletin*. 1968. Vol. 3. P. 767–778.
- [41] Klymuk T. L., Olekseyuk I. D., Mazurets I. I. The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$ system. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2015. Vol. 8. P. 22–26.
- [42] Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$. Сучасні проблеми хімії: зб. тез доп. XIII Всеукр. конф. з між нар. участю студ. та аспір. (Київ, 25-27 квітня 2012р.). Київ. нац. ун-т ім.Т.Шевченка, Укр.хім.т-во ім.Д.І.Менделєєва. К.: Київ. нац. ун-т ім.Т.Шевченка, 2012. 223 с.

- [43] Harker D. The application of the three-dimensional patterson method and the crystal structures of proustite, Ag_3AsS_3 and pyrargyrite, Ag_3SbS_3 . *Journal of Chemical Physics*. 1936. Vol. 4. P. 381–390.
- [44] Hellner E., Burzlaff H. Die Struktur des Smithits AgAsS_2 . *Naturwissenschaften*. 1964. Vol. 51, № 2. P. 35–36.
- [45] Rosenstingl J, Pertlik F. Neuberechnung der Kristallstruktur von natuerlichem und synthetischem monoklinen Ag_3AsS_3 nebst einer Diskussion zur Symmetrie. *Mitteilungen der Oesterreichischen Mineralogischen Gesellschaft*. 1993. № 138. P. 9–15.
- [46] Allen S. Phase transitions in proustite: I structural studies. *Phase Transition*. 1985. Vol. 6, № 1. P. 1–24. DOI:[10.1080/01411598508219887](https://doi.org/10.1080/01411598508219887)
- [47] Matsumoto T., Nowacki W. The crystal structure of trechmannite, AgAsS_2 . *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1969. № 129. P. 163–177.
- [48] Adelifard M., Mohamad Mehdi Bagheri Mohagheghi, Eshghi H. Preparation and characterization Cu_2SnS_3 ternary semiconductor nanostructures via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications. *Physica Scripta*. 2012. Vol. 85. № 3. P. 1–2. DOI: [10.1088/0031-8949/85/03/035603](https://doi.org/10.1088/0031-8949/85/03/035603)
- [49] Hao Guan., Honglie Shen., Chao Gao., Xiancong He. Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films by successine ionic layer adsorption and reaction. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*. 2012. Vol. 24, № 5. P. 120–124.
- [50] Zotova T. V., Karagodin Yu. A. Issledovanie kharaktera fazovogo ravnovesiya v troinikh sistemakh $\text{Cu} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{S}$ po razrezam $\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$: sb. nauchn. trudov po problemam mikroelektroniki. Moskva: MIET, 1976. S. 174–181.
- [51] Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. The phase equilibria the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ systemes. *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1974. № 12. P. 2670–2676.
- [52] Berger L. I., Prochukhan V. D. Troiniealmazopodobnie poluprovodniki. Moskva : Metallurgiya, 1968. 150 s.

- [53] Wu D., Knowles C. R., Chang L.Y. Copper-tin sulphides in the system Cu – Sn – S. *Miner. Mag.* 1986. Vol. 50, № 6. P. 322–325.
- [54] Olekseyuk Í. D., Dudchak I. V., Piskach L. V. Phase equilibria in the Cu₂S – ZnS – SnS₂ system. *Journal of Alloys and Compounds.* 2004. Vol. 368. P. 135–143. DOI:10.1016/j.jallcom.2003.08.084
- [55] Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. Étude du système Cu₂S – GeS₂. Surstructure du composé Cu₂GeS₃. Transition de phases du composé Cu₈GeS₆. *Bulletin de la Société Chimique de France.* 1973. № 3. P. 859–862.
- [56] Onoda M., Chen X.-A., Sato A., Wada H. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu₂SnS₃. *Materials Research Bulletin.* 2000. Vol. 35. P. 1563–1570.
- [57] Chen X., Sato A., Wada H., Mieno M. Nozakin. Synthesis, Electrical conductivity and Crystal Structure of Cu₄Sn₇S₁₆ and Structure refinement of Cu₂SnS₃. *Journal of Solid State Chemistry.* 1998. Vol. 139, № 1. P. 144–151. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7822>
- [58] Matsumoto Y., Munemura A., Lihora N. Preparation of monoclinic Cu₂SnS₃, single crystal by chemical vapor transport with iodine. *Materials Letters.* 2016. Vol. 170. № 1. P. 154–160.
- [59] Jaulmes S., Rivet J., Laruelle P. Cuivre – étain – soufre Cu₄SnS₄. *Crystallographisssa.* 1997. Vol. 33. P. 540–542.
- [60] Кохан О. П. Взаємодія в системах Ag₂X–B^{IV}X₂ (B^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і властивості сполук : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 1996. 21 с.
- [61] Gorochov O. Les composés Ag₈MX₆ (M=Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te). *Bulletin de la Société Chimique de France.* 1968. Vol. 6. P. 2263–2275.
- [62] Wang N., Fan A. K. An experimental study of the Ag₂S – SnS₂ pseudobinary join. *Neues Jahrbuch für Mineralogie.* 1989. Vol. 160. P. 33–36.
- [63] Wang N. New data for Ag₈SnS₆ (canfeildite) and Ag₈GeS₆ (argyrodite). *Neues Jahrbuch für Mineralogie.* 1978. P. 269–272.
- [64] Kitazawa H., Kitakaze A., Sugaki A. Phase relation on the Ag – Sn – S system. *Collected Abstract Mineral. Soc. Japan.* 1985. Vol. 19.

- [65] Nekrasov I. Y., Kulakov M. P., Sokolovskaya Z. D., Chichagov A. V. Phase relations in the tin-silver systems $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}$ and $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$. *Geochemistry International*. 1976. Vol. 13. P. 23–34.
- [66] 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.
- [67] 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, № 1–2. P. 98–104.
- [68] 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.
- [69] Fedorchuk A. O., Zhabankov O. Ye., Lakshminarayana G. Synthesis and spectral features of Ag_2SnS_3 crystals. *Materials Chemistry and Physics*. 2012. Vol. 135, № 2–3. P. 249–253.
- [70] 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.
- [71] Березнюк О. П. Фазові рівноваги, склоутворення і властивості проміжних фаз у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{S}_3 (\text{P}_2\text{S}_5)$: дис. ... док. філос. в гал. хімії : Луцьк, 2023. 268 с.
- [72] Teoreticheskaya kristalloghimiya. V. S. Urusov. Moskva: Izd-vo MGU, 1987. 275 s.
- [73] Rentrenovskii difraktometr DRON-4-13: Instruktsiya po ekspluatatsii. Leningrad, 1994. 100 s.
- [74] Akselrud L. G., Grin' Yu. N., Zavalij P. Yu.. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *Journal of Applied Crystallography*. 2014. № 47. P. 803–805.

[75] Bairamova S. T., Bagieva M. R., Agapashaeva S. M., Aliev O. M. Phase Relations in the $\text{CuAsS}_2 - \text{MS}$ (M – Pb, Eu, Yb) Systems. *Inorganic Materials*. 2011. Vol. 47, № 3. P. 231–234.

ДОДАТКИ

Додаток А

Безпека життєдіяльності

Техніка безпеки при роботі з кварцовим посудом

Кварцовий посуд є стійким до високих температур і хімічних впливів, але при роботі з ним необхідно дотримуватись правил техніки безпеки, щоб уникнути травм чи пошкоджень. Особливістю кварцового посуду є його термостійкість та хімічна інертність до більшості хімічних речовин. Не допускайте механічних ударів. Кварцовий посуд крихкий і може тріснути або розбитися при сильному ударі. Перевірте посуд перед використанням. Якщо є тріщини чи сколи, посуд не слід використовувати. Уникайте різких перепадів температур. Гарячий посуд не можна ставити на холодні поверхні або наливати в нього холодні рідини. Розігрів поступовий. При нагріванні кварцового посуду, робіть це рівномірно, щоб уникнути тріщин. Кварцові вироби можна нагрівати до температури 1200 °С навіть під вакуумом, і вони при цьому не деформуються. Використовуйте рукавички. При роботі з гарячим кварцовим посудом захищайте руки. Захищайте очі. Якщо існує ризик розриву або розбивання, працюйте в захисних окулярах.

Робота з речовинами високого ступеня чистоти

Робота з речовинами високого ступеня чистоти вимагає особливих умов та дотримання суворих правил безпеки, щоб уникнути забруднення матеріалів, а також для захисту працівників і довкілля. Використовуйте безпудрові рукавички з нітрилу або латексу. Одягайте стерильні халати, бахіли та захисні шапочки, маски. Обмежте кількість контактів речовин із відкритим середовищем. Дотримуйтесь правил хімічної безпеки, враховуючи токсичність або леткість речовин. Забезпечте робоче місце вентиляцією або витяжними

шафами. У приміщеннях, де проводяться роботи з речовинами високого ступеня чистоти, підлога, стіни і стеля повинні бути покриті матеріалами, які можна протирати вологими ганчірками. Речовини та відходи утилізуйте відповідно до чинних правил екологічної безпеки.

Робота з електроприладами

Робота з електроприладами потребує дотримання правил техніки безпеки для запобігання травмам, пошкодженням обладнання або виникненню пожеж. Перед використанням перевіряйте електроприлад на наявність видимих пошкоджень (обірваний шнур, тріщини тощо). Ознайомтеся з інструкцією до приладу та дотримуйтеся рекомендацій виробника. Підключайте прилади лише до справних розеток із відповідною напругою. Завжди вимикайте прилад з розетки після використання або при технічному обслуговуванні. Використовуйте прилади тільки в сухих приміщеннях, якщо інше не вказано в інструкції. Тримайте електроприлади подалі від джерел води, щоб уникнути короткого замикання. Уникайте одночасного підключення багатьох приладів до однієї розетки. Використовуйте лише якісні подовжувачі, розраховані на відповідну потужність. Завжди тримайте вилку за корпус, а не за провід. Перша допомога: негайно вимкнути струм, потерпілого винести на свіже повітря, дати подихати нашатирним спиртом, розтирати і зігрівати тіло. При відсутності ознак життя потрібно робити штучне дихання. У будь – якому випадку викликати лікаря.

Робота з газовими балонами

Робота з газовими балонами потребує дотримання правил техніки безпеки, адже неправильне поводження може призвести до вибуху, пожежі або отруєння. Балони повинні зберігатися у сухих, добре вентильованих приміщеннях, подалі від джерел тепла, прямих сонячних променів та вогню. Усі балони мають бути надійно закріплені, щоб уникнути падіння. Зберігайте

балони з горючими та окислювальними газами окремо, на безпечній відстані один від одного. Під час зберігання на балонах повинні бути встановлені захисні ковпаки. Перед використанням перевірте стан балону: відсутність механічних пошкоджень, корозії чи витоків. Переконайтеся, що вентил надійно закритий перед приєднанням редуктора. Звертайте увагу на маркування балона, щоб точно знати його вміст. У разі отруєння газом виведіть постраждалого на свіже повітря, надайте першу допомогу та зверніться до лікаря.

Робота з кислотами

Робота з концентрованими кислотами вимагає особливої обережності через їхню високу хімічну активність, здатність викликати опіки, пошкодження тканин і виділяти небезпечні випари. Одягайте лабораторний халат із щільної тканини. Використовуйте гумові або нітрилові рукавички. Обов'язкові захисні окуляри або щиток для обличчя. Носіть закрите взуття. Працюйте у витяжній шафі для запобігання вдихання парів. Тримайте робочу поверхню чистою та вільною від сторонніх предметів. Використовуйте хімічно стійкий посуд (скляний або пластиковий). Зберігайте кислоти у герметично закритих, хімічно стійких контейнерах. Уникайте нагрівання або впливу прямих сонячних променів. При опіках концентрованою кислотою:

- контакт із шкірою: негайно промийте уражену ділянку великою кількістю води протягом 15–20 хвилин. Нанесіть розчин питної соди (слабка нейтралізація). У разі серйозного ураження зверніться до лікаря.

- контакт із очима: промивайте очі проточною водою протягом 15–30 хвилин. Використовуйте спеціальні очні ванночки або промивальні станції. Негайно зверніться за медичною допомогою.

Техніка безпеки при роботі в рентгенівській лабораторії

В рентгенівській лабораторії необхідно передбачити міри захисту від високої напруги і рентгенівського випромінювання.

Необхідно слідкувати, щоб вологість в лабораторії не перевищувала 60 – 70 %, щоб не відбувалась конденсація вологи на стінках рентгенівської трубки, яка викликає пробої.

Потужність дози рентгенівських променів в 10^{-5} Р*сек⁻¹ переноситься організмом людини без наслідків. Вважається, що добова доза на менш чутливі органи не повинна перевищувати 0,25 Р при регулярному клінічному нагляді і 0,1 Р при його відсутності.

Для того, щоб робітники лабораторії не піддавалися впливу дози випромінювання, яка перевищує допустиму, необхідно застосовувати відповідні заходи безпеки. По-перше, треба використовувати трубки, які дають випромінення у вигляді вузьких пучків (безпечні рентгенівські трубки). По-друге, при візуальному просвічуванні та при установці камер слід одягати захисні окуляри. По-третє, всі операції необхідно проводити при наявності екрану з свинцевого скла і спеціальних рукавичок. При їх відсутності всі маніпуляції проводять при відключеному приладі.

Працівники рентгенівських лабораторій повинні проходити систематично медичний огляд. Дозволяється працювати з рентгенівськими приладами 5 годин на день.

Додаток Б



ЛУЦЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ
ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

СЕРТИФІКАТ

УЧАСНИКА

ЦЕЙ СЕРТИФІКАТ ЗАСВІДЧУЄ, ЩО

Деркач П.М.

ВЗЯВ (ЛА) УЧАСТЬ У РОБОТІ

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

РЕКТОР ЛНТУ  ІРИНА ВАХОВИЧ



Додаток В
Склади сплавів та маси речовин системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Переріз $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_4\text{SnS}_4$								
Вміст, %					Маса, г			
Cu_3AsS_3	Cu_4SnS_4	Cu_2S	As_2S_3	SnS_2	Cu	Sn	As_2S_3	S
90	10	74	21.3	4.7	0.52606	0.03121	0.29313	0.14959
80	20	72.7	18.21	9.09	0.52162	0.06092	0.25294	0.16452
70	30	72.2	16.7	11.1	0.52049	0.07474	0.23306	0.1717
50	50	70	10	20	0.51549	0.13757	0.14256	0.20438
20	80	67.8	3.6	28.6	0.50969	0.20082	0.05239	0.23709
10	90	67.2	1.7	31.1	0.50836	0.21975	0.02489	0.24699
Переріз $\text{Cu}_3\text{AsS}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$								
Вміст, %					Маса, г			
Cu_3AsS_3	Cu_2SnS_3	Cu_2S	As_2S_3	SnS_2	Cu	Sn	As_2S_3	S
90	10	72.5	22.5	5	0.51221	0.03299	0.30773	0.14706
80	20	70	20	10	0.49728	0.06635	0.27505	0.16132
70	30	67.5	17.5	15	0.48218	0.10008	0.24200	0.17573
60	40	65	15	20	0.46691	0.13419	0.20859	0.1903
35	65	58.7	8.8	32.5	0.42752	0.22109	0.12407	0.22731
20	80	55	5	40	0.4041	0.27451	0.07112	0.25026
10	90	52.5	2.5	45	0.38795	0.3106	0.03576	0.26569
Переріз $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11} - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$								
Вміст, %					Маса, г			
$\text{Cu}_6\text{As}_4\text{SnS}_{11}$	Cu_2SnS_3	Cu_2S	As_2S_3	SnS_2	Cu	Sn	As_2S_3	S
95	5	50	32.8	17.2	0.33143	0.10649	0.42091	0.14116
90	10	50	32.2	17.8	0.33209	0.11043	0.41403	0.14345
70	30	50	29.2	20.8	0.33541	0.13033	0.37921	0.15504
50	50	50	25	25	0.34018	0.15887	0.32928	0.17166
20	80	50	14.3	35.7	0.35296	0.23539	0.19542	0.21623
10	90	50	8.4	41.6	0.36042	0.28009	0.11722	0.24226
Переріз $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{SnS}_3$								
Вміст, %					Маса, г			
As_2S_3	Cu_2SnS_3	Cu_2S	As_2S_3	SnS_2	Cu	Sn	As_2S_3	S
90	10	9.09	81.82	9.09	0.04971	0.04643	0.86623	0.03763
75	25	20	60	20	0.11766	0.1099	0.68336	0.08906
60	40	28.5	43	28.5	0.17819	0.16644	0.52048	0.13488
40	60	37.5	25	37.5	0.25116	0.23459	0.32414	0.19011
20	80	44.4	11.2	44.4	0.31453	0.29379	0.15360	0.23808
10	90	47.4	5.2	47.4	0.34443	0.32171	0.07315	0.26071
Переріз $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$								
Вміст, %					Маса, г			
As_2S_3	$\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$	Cu_2S	As_2S_3	SnS_2	Cu	Sn	As_2S_3	S
90	10	7.1	64.3	28.6	0.04068	0.15307	0.71328	0.09296
80	20	11.1	44.5	44.4	0.06771	0.25299	0.52553	0.15376
66.7	33.3	14.3	28.6	57.1	0.09201	0.34315	0.35623	0.2086
55	45	16	20	64	0.10608	0.39633	0.25670	0.24088
30	70	18.4	7.9	73.7	0.12745	0.47684	0.10593	0.28977
10	90	19.6	2.1	78.3	0.13875	0.51775	0.02878	0.31472

Примітка: фіолетовим кольором позначені склади додатково синтезованих зразків

Додаток Г
Склади сплавів та маси речовин системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$

Переріз $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$								
Вміст, %					Маса, г			
Ag_3AsS_3	Ag_8SnS_6	Ag_2S	As_2S_3	SnS_2	Ag	Sn	As_2S_3	S
95	5	75.6	22.1	2.3	0.66321	0.0111	0.22110	0.10458
90	10	76	19.7	4.3	0.67015	0.02086	0.19810	0.11088
80	20	77	15.3	7.7	0.68493	0.03769	0.15521	0.12217
50	50	78.6	7.1	14.3	0.71132	0.07121	0.07327	0.1442
30	70	79.3	3.6	17.1	0.72298	0.08578	0.03743	0.15381
20	80	79.5	2.4	18.1	0.72673	0.09104	0.02502	0.1572
10	90	79.7	1.2	19.1	0.73051	0.09633	0.01254	0.16062
Переріз $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$								
Вміст, %					Маса, г			
Ag_3AsS_3	Ag_2SnS_3	Ag_2S	As_2S_3	SnS_2	Ag	Sn	As_2S_3	S
95	5	73.75	23.75	2.5	0.6474	0.01208	0.23776	0.10275
90	10	72.5	22.5	5	0.64061	0.02431	0.22673	0.10835
75	25	68.75	18.75	12.5	0.61967	0.06199	0.19273	0.1256
66.7	33.3	66.7	16.6	16.7	0.60803	0.08377	0.17257	0.13563
50	50	62.5	12.5	25	0.58284	0.12828	0.13294	0.15594
25	75	56.25	6.25	37.5	0.54337	0.19932	0.06885	0.18845
Переріз $\text{AgAsS}_2 - \text{Ag}_2\text{SnS}_3$								
Вміст, %					Маса, г			
AgAsS_2	Ag_2SnS_3	Ag_2S	As_2S_3	SnS_2	Ag	Sn	As_2S_3	S
95	5	50	45.24	4.76	0.44224	0.02317	0.45634	0.07825
85	15	50	37	13	0.45189	0.06465	0.38136	0.10209
75	25	50	30	20	0.46042	0.10134	0.3150	0.12318
50	50	50	16.7	33.3	0.47756	0.17501	0.18190	0.16553
33.3	66.7	50	10	40	0.48668	0.21423	0.11100	0.18808
25	75	50	7.1	42.9	0.49074	0.23168	0.07947	0.19811
Переріз $\text{AgAsS}_2 - \text{SnS}_2$								
Вміст, %					Маса, г			
AgAsS_2	SnS_2	Ag_2S	As_2S_3	SnS_2	Ag	Sn	As_2S_3	S
95	5	47.5	47.5	5	0.42047	0.02435	0.47952	0.07565
80	20	40	40	20	0.36862	0.10141	0.42039	0.10958
75	25	37.5	37.5	25	0.35037	0.12853	0.39958	0.12151
66.7	33.3	33.3	33.4	33.3	0.31847	0.17524	0.3642	0.14201
50	50	25	25	50	0.251	0.27622	0.28625	0.18653
25	75	12.5	12.5	75	0.13561	0.44771	0.15465	0.26203

Примітка: зеленим кольором позначені склади додатково синтезованих зразків